

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALINNE MIZUKAWA

**AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NO LITORAL DO PARANÁ,
ATRAVÉS DE ANÁLISES DE HPAs E *n*-ALCANOS NO SEDIMENTO E DE
ALGUNS PARÂMETROS ABIÓTICOS NA ÁGUA**

CURITIBA

2012

ALINNE MIZUKAWA

**AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NO LITORAL DO PARANÁ,
ATRAVÉS DE ANÁLISES DE HPAs E *n*-ALCANOS NO SEDIMENTO E DE
ALGUNS PARÂMETROS ABIÓTICOS NA ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, área de concentração em Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

CURITIBA

2012



TERMO DE APROVAÇÃO

Alinne Mizukawa

“Avaliação de Hidrocarbonetos no Litoral do Paraná, através de análises de HPAs e n-Alcanos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos na água”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:


PRESIDENTE:


Júlio César R. de Azevedo
Universidade Federal do Paraná
Orientador

MEMBROS:


Maria Cristina Borba Braga
Universidade Federal do Paraná


Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná


Patricio Guillermo Peralta Zamora
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 14 de fevereiro de 2012

Aos meus pais Evanila e Isao.

Ao meu irmão Rodrigo.

Por todo amor e conhecimento e
por tudo que conquistamos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo, pelas oportunidades e pelos anos de conhecimento e amizade.

A minha família e pelo amor e apoio no desenvolvimento dos estudos.

Aos colegas e amigos do LEAQUA, pelo apoio nas coletas e análises, e pelos momentos de alegria e descontração. Em especial ao Mauricius pelas vidrarias limpas nas análises de sedimento.

À Daniele Botelho pelo ajuda no desenvolvimento do método analítico.

Às amigas Margret e Stephanie, conquistadas durante o mestrado, que realmente sabem o que é sofrimento e por ter compartilhado todos os momentos de desespero.

A todo pessoal do PPGERHA com quem convivi, ri e aprendi muito, e em especial a Carol, Gabriel e Taka que dividimos horas na fila do RU e sexta-feiras após as 18 horas.

Aos professores e funcionários do PPGERHA pelo conhecimento transmitidos e auxílio para a conclusão do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa concedida e ao Governo do Estado do Paraná através da Secretária da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

E aos meus amigos da Bateria do C7, Diane, Lu, Renata, Yude, Diego, Jones, Fer, Camis, Lili, Uilha, Karol, Fá e Argos, pelos momentos de lazer e descontração.

E a todos que de forma direta ou indireta ajudaram na conclusão desta dissertação, meu agradecimento.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a composição e distribuição de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) e policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento ao longo do litoral do estado de Paraná, Brasil, em três campanhas de amostragem. Para representar a distribuição de hidrocarbonetos, doze pontos foram estudados em 5 municípios do litoral (Matinhos, Pontal do Paraná, Guaratuba, Paranaguá e Guaraqueçaba), sendo 7 amostras coletadas em rios na região e 5 amostras oceânicas. Para identificar a contribuição antrópica e as fontes de matéria orgânica nos ambientes estudados, foram realizadas análises físico-químicas e espectroscópicas em amostras da coluna d'água. A concentração total de *n*-alcanos variou entre 1173,5 a 52515,0 ng.g⁻¹ e a de HPAs entre 74,5 a 10843,5 ng.g⁻¹ de sedimento seco. Observou-se o predomínio de *n*-alcanos *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31, os quais representam origem biogênica terrestre. Enquanto os HPAs apresentaram maiores concentrações dos compostos com 3 ou mais anéis aromáticos com fontes pirogênicas predominantes. Na coluna d'água, os pontos localizados em balneários apresentaram interferência antrópica proveniente de efluentes domésticos, representados por altos valores de nitrogênio amoniacal e ortofosfato, atingindo a concentrações de 5,46 mg.L⁻¹ e 0,86 mg.L⁻¹, respectivamente. Muitas vezes tais concentrações excedem o limite mencionado pela legislação CONAMA 357/05. Os resultados de espectrofotometria de fluorescência e ultravioleta visível indicaram matéria orgânica predominante de fontes alóctones em ambientes próximos a praia, e mistura de substâncias húmicas terrestre e marinha em amostras oceânicas.

Palavras chaves: HPAs. *n*-alcanos. Litoral Paranaense. Efluentes domésticos.

ABSTRACT

The aim of this study is to assess the composition and distribution of aliphatic (n-alkanes) and Polycaromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments collected along the coast of Paraná state, Brazil, in three sampling campaigns. To represent the distribution of hydrocarbons, twelve sites were studied in five coastal cities (Matinhos, Pontal do Paraná, Guaratuba, Paranaguá and Guaraqueçaba), where seven were river samples and five oceanic samples. To identify the anthropogenic contribution and the organic matter sources, physic-chemical and spectroscopic analysis were performed in samples of the water column. The total n-alkanes concentrations ranged from 1173,5 to 52515,0 ng.g⁻¹, and the PAHS concentration ranged from 74,5 to 10843,5 ng.g⁻¹ of dry sediments. The distribution of n-alkenes in the sediments was predominated by *n*-C27, *n*-C29 and *n*-C31, which represents terrestrial biogenic source. The PAHs showed higher concentrations of compounds with three or more aromatic rings with predominant pyrogenic sources. In the water column, the points located near the beaches had anthropogenic interference by domestic effluents, demonstrated by high values of ammoniacal nitrogen and ortophosphate concentrations, reaching 5.46 mg. L⁻¹ and 0.86 mg. L⁻¹, respectively. Several times these concentrations exceed the limit established by the CONAMA 357/05 legislation. The results of the fluorescence and visible-ultraviolet spectrophotometry indicated allochthonous sources-predominant organic matter in environments near the beaches, and a mix of terrestrial and marine humic substances in ocean samples

Key words: PAHs. *n*-alkenes. Coast of Paraná state. Domestic effluents.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- ESTRUTURA QUÍMICA DOS 16 HPAs PRIORITÁRIOS SEGUNDO A USEPA .	5
FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DO METABOLISMO DE BENZO(A)PERILENO EM HUMANOS ATRAVÉS DA ATIVAÇÃO POR DIOL-EPÓXIDOS...	9
FIGURA 3- PONTOS DE COLETA NA REGIÃO LITORÂNEA PARANAENSE	27
FIGURA 4- LOCAIS DE AMOSTRAGEM. A) P1- RIO SAÍ; B) P2- PONTE AMARELA; C) P3- IPANEMA; D) P4- PRAIA DE LESTE; E) P5- MATINHOS; F) P6- CAIOBÁ	28
FIGURA 5- LOCAIS DE AMOSTRAGEM. A) P7- CANAL COTINGA; B) P8- PORTO DE PARANAGUÁ; C) P9- ACIDENTE VICUÑA; D) P10- PONTA DAS OSTRAS; E) P11- CENTRO DE GUARAQUEÇABA; F) P12- ILHA DA BANANA.....	30
FIGURA 6- ESQUEMA DA EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS	34
FIGURA 7- CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO.....	40
FIGURA 8- CONCENTRAÇÕES DE N-AMONÍACAL NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO	41
FIGURA 9- CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO	42
FIGURA 10- CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO	44
FIGURA 11- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P1-RIO SAÍ, NA COLETA 3	47
FIGURA 12- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P2- PONTE AMARELA, NA COLETA 3.....	47
FIGURA 13- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P3- IPANEMA, NA COLETA 3	48
FIGURA 14- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P4- PRAIA DE LESTE, NA COLETA 3	49
FIGURA 15- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P5- MATINHOS, NA COLETA 3	49
FIGURA 16- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P7- COTINGA, NA COLETA 3	50

FIGURA 17- ESPECTRO DE SUPERFÍCIE E CONTORNO 3D DA MEE DO A) PONTO P6- CAIOBÁ, NA COLETA 3 E B) ETE.....	50
FIGURA 18- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P8- PORTO DE PARANAGUÁ, NA COLETA 3.....	52
FIGURA 19- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P10- PONTA DAS OSTRAS, NA COLETA 2 (A) E NA COLETA 3 (B).....	53
FIGURA 20- RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DAS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 2, PARA AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIOS.....	55
FIGURA 21- RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DAS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 3, PARA AMOSTRAS DE ÁGUAS OCEÂNICAS	55
FIGURA 22- GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS COLETAS E PONTOS DOS AMBIENTES OCEÂNICOS COMPONENTE 1 E COMPONENTE 2	56
FIGURA 23- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS <i>n</i> -ALCANOS NOS PONTOS P1 A P6 PARA AS TRÊS COLETAS ANALISADAS.....	65
FIGURA 24- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS <i>n</i> -ALCANOS NOS PONTOS P7 A P12 PARA AS TRÊS COLETAS ANALISADAS.....	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS HPAs	6
TABELA 2- PRINCIPAIS RAZÕES APLICADAS NOS ESTUDOS DE HPAs	11
TABELA 3- USO DO SOLO NA DA BACIA LITORÂNEA- 2005/2008	24
TABELA 4- PONTOS DE COLETAS E SUAS COORDENADAS	26
TABELA 5- DATAS DE COLETA REALIZADAS NO LITORAL PARANANENSE	29
TABELA 6- CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE <i>n</i> - ALCANOS E HPAs UTILIZANDO CG-FID	35
TABELA 7- VALORES MEDIOS DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIO	38
TABELA 8- VALORES MEDIOS DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA OCEÂNICAS	39
TABELA 9- CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS DETERMINADOS NOS RIOS DA REGIÃO ESTUDADA	45
TABELA 10- CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS DETERMINADOS NOS PONTOS EM ÁGUAS OCEÂNICAS DA REGIÃO ESTUDADA	46
TABELA 11- CONCENTRAÇÕES (ng.g ⁻¹) OBTIDAS DE HPAs NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P1, P2, P3 e P4 E NÍVEIS DE CONTAMINANTES PERMITIDO EM SEDIMENTO ESTABELICIDAOS PELO CONAMA 344/2004	58
TABELA 12- CONCENTRAÇÕES (ng.g ⁻¹) OBTIDAS DE HPAs NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P5, P6, P7 E P8 E NÍVEIS DE CONTAMINANTES PERMITIDO EM SEDIMENTO ESTABELICIDAOS PELO CONAMA 344/2004	59
TABELA 13- CONCENTRAÇÕES (ng.g ⁻¹) OBTIDAS DE HPAs NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P9, P10, P11 E P12 E NÍVEIS DE CONTAMINANTES PERMITIDO EM SEDIMENTO ESTABELICIDAOS PELO CONAMA 344/2004	60
TABELA 14- SOMATÓRIO DAS CONCENTRAÇÕES DOS 16 HPAs	61
TABELA 15- RAZÕES ENTRE HPAs PARA DISTINÇÃO DA SUA FONTE	63
TABELA 16- RAZÃO ENTRE <i>n</i> -ALCANOS PARA DETERMINAÇÃO DO PREDOMÍNIO DA PRINCIPAL FONTE	67

LISTA DE SIGLAS

Abs	-Absorvância
AF	-Ácido fúlvicos
AH	-Ácidos húmicos
An	-Antraceno
APA	-Área de Preservação Ambiental
APHA	- <i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i>
BaA	-Benzo(a)Antraceno
Bghip	-Benzo(ghi)Perileno
CG	-Cromatografia Gasosa
COD	-Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	-Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cri	-Criseno
DAQBI	-Departamento de Química e Biologia
DNA	-Ácido Desoxirribonucleico
DQO	-Demanda Química de Oxigênio
Fen	-Fenantreno
FID	- <i>Flame Ionization Detection</i>
FI	-Fluoreno
FR	-Razão de Fluorescência
HPAs	-Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IAP	-Instituto Ambiental do Paraná
Incd	-Indeno(1,2,3-cd)Pireno
IPC	-Índice preferencial de carbono
IF	-Intensidade de Fluorescência

K_{ow}	-Coeficiente de Partição octanol/água
LEAQUA	-Laboratório de estudos Avançados em Química Ambiental
LMW/HMW	-Razão de Cadeias de Baixo sobre Alto Peso Molecular
MEE	-Matriz de Excitação e Emissão
MO	-Matéria Orgânica
MOD	-Matéria Orgânica Dissolvida
MON	-Matéria Orgânica Natural
NH_3	-Amônia
NH_4^+	-Íon Amônio
NO_2^-	-Nitrito
NO_3^-	-Nitrato
N_2O	-Óxido Nitroso
OD	-Oxigênio Dissolvido
PCA	- <i>Principal Component Analysis</i>
pH	-Potencial Hidrogeniônico
Pir	-Pireno
PO_4^{3-}	-Ortofosfato
SDT	-Sólidos Dissolvidos Totais
SEMA	-Secretaria de estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SHs	-Substâncias húmicas
T	-Temperatura
TAR	-Razão entre material Terrígeno e Aquático
UFPR	-Universidade Federal do Paraná
USEPA	-Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UTFPR	-Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV-Vis	-Ultravioleta e Visível
λ_{Em}	-Comprimento de Onda de Emissão
λ_{Exc}	-Comprimento de Onda de Excitação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	4
2.1.1 Características Gerais	4
2.1.2 Algumas propriedades físicas e químicas.....	6
2.1.3 Bioacumulação e biomagnificação.....	7
2.1.4 Toxicidade dos HPAs.....	8
2.1.5 Caracterização de fontes de emissão.....	10
2.2 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS: n-ALCANOS	12
2.3 ALGUNS PARÂMETROS ABIÓTICOS.....	14
2.4 MATÉRIA ORGÂNICA.....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 ÁREA DE ESTUDO: LITORAL PARANAENSE	23
3.3 FREQUÊNCIA DA AMOSTRAGEM.....	29
3.4 PREPARO E COLETA DE AMOSTRAS.....	31
3.5 ANÁLISE DA ÁGUA.....	31
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	33
3.7 ANÁLISE NO SEDIMENTO	33
3.7.1 Extração dos Hidrocarbonetos.....	33
3.7.2 Análise Instrumental	34
4. RESULTADOS E DICUSSÕES	37
4.1 QUALIDADE DA ÁGUA POR MEIO DE ALGUNS PARÂMETROS ABIÓTICOS	37

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA ORGÂNICA (MO)	46
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	53
4.4 AVALIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAs NO SEDIMENTO.....	56
4.5 n-ALCANOS.....	64
5 CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água de rios e de ambientes costeiros está relacionada com as características físicas, químicas e biológicas intrínsecas de cada bacia hidrográfica. Por serem ambientes de transição entre o continente e os oceanos sofrem uma intensa pressão da ocupação humana sendo ocasionada principalmente pela ocupação desordenada e pelo aporte de poluentes de origem antrópica. Estes poluentes são constituídos principalmente de substâncias orgânicas que estão amplamente distribuídas nos ecossistemas terrestres e podem ocorrer como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais.

As alterações nesses ecossistemas aquáticos podem ser avaliadas através da variação do oxigênio dissolvido, que é um dos principais indicadores da qualidade da água; através do aumento da matéria orgânica lábil, que ao ser decomposta, ocorre diminuição do oxigênio dissolvido; e através da determinação de poluentes orgânicos mais específicos, que tem sido de grande preocupação devido às propriedades hidrofóbicas e relativa estabilidade das estruturas químicas, as quais em sua maioria têm forte afinidade com superfície de partículas, portanto, podem ser encontrados em altas concentrações em sedimentos marinhos costeiros contaminados. Neste último caso, compostos orgânicos como HPAs tem grande preocupação, pois concentrações significativas desses contaminantes são capazes de causar efeitos biológicos prejudiciais a biota e seu caráter predominantemente lipofílico e baixa reatividade no ambiente, contribuem para a bioconcentração e biomagnificação dos contaminantes nos organismos vivos, sendo que causam interferências no sistema endócrino, carcinogênese e teratogênese.

Assim visando contribuir com o conhecimento específico relacionado à poluição de alguns ambientes do litoral do estado do Paraná, esta pesquisa utilizou como ferramentas a determinação da concentração de alguns parâmetros abióticos na água e a avaliação da composição da matéria orgânica através da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e de emissão de fluorescência.

Estudos envolvendo a fonte e distribuição de concentração hidrocarbonetos, como HPAs e *n*-alcanos, em sedimentos também foram desenvolvidos, com a finalidade de caracterizar a influência antrópica e a concentração desses contaminantes orgânicos nestes ambientes.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi determinar o nível de interferência antrópica no litoral do estado do Paraná pela avaliação da qualidade da água e avaliação das concentrações de hidrocarbonetos no sedimento.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- avaliar a qualidade da água por meio de parâmetros abióticos;
- avaliar os níveis de concentração de HPAs e *n*-alcanos nos sedimentos dos ambientes em estudo;
- avaliar preliminarmente as principais fontes de origem dos hidrocarbonetos na área analisada;
- avaliar a origem da matéria orgânica por meio de análises espectroscópicas de UV-VIS e fluorescência;
- utilizar ferramentas estatísticas para avaliar os resultados obtidos entre os pontos amostrados.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura da pesquisa proposta, está dividida em seis capítulos como segue:

- o Capítulo 1, será destinado á introdução, objetivos geral e específicos do trabalho;

- o Capítulo 2, refere-se à revisão bibliográfica sobre HPAs, *n*-alcanos e estudos da qualidade da água por meio de parâmetros abióticos e análises espectrofotométricas;
- o Capítulo 3, apresenta a metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa e a caracterização da área de estudo;
- o Capítulo 4, apresenta os resultados obtidos;
- o Capítulo 5, apresenta a conclusão do trabalho;
- o Capítulo 6 apresentará as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

2.1.1 Características Gerais

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são um grupo de compostos orgânicos lipofílicos formados com dois ou mais anéis aromáticos condensados ou fundidos. Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis aromáticos) tem uma toxicidade aguda significativa, enquanto os HPAs de quatro a seis anéis aromáticos apresentam potencialidades carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (NEFF, 1979; WHO, 1983; WITT, 1995). Assim, segundo a USEPA, devido seu potencial risco a saúde humana, 16 HPAs são considerados poluentes orgânicos de controle prioritário (Figura 1).

A origem desses compostos no meio ambiente ocorre através de fontes naturais ou antrópica. A origem natural acontece através de queima de biomassa, erupções vulcânicas, diagênese de precursores naturais e biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos (BOULOUBASSI e SALIOT, 1993; LAW e BISCAYA, 1994; WITT, 1995; WANG *et al.*, 1999; BETTIN *et al.*, 2005). Entretanto, especialmente em regiões urbanizadas e industrializadas, a maioria dos HPAs são de origem antrópica: combustão de combustíveis fósseis, queima de carvão e madeira e processos industriais (MOSTERT *et al.*, 2010). Outra contribuição de caráter antrópico no meio pode ocorrer através de derramamento de petróleo e seus derivados (WHO, 1983; SILVA e BÍCEGO, 2010).

A translocação de HPAs no meio se dá principalmente sob via atmosférica. Os compostos que contêm quatro ou menos anéis aromáticos permanecem normalmente no estado gasoso, já os com mais de quatro anéis aromáticos condensam-se e tornam-se adsorvidos nas superfícies de partículas de fuligem e cinzas, devido a sua baixa pressão de vapor. Desta forma, pode ser depositado ao meio terrestre ou aquático através de deposição sob forma seca (vapor e partícula) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) (GARBAN *et al.*, 2002). Os destinos finais dos HPAs do meio são atribuídos aos processos de

distribuição e transformação dos mesmos, por exemplo, os altos coeficientes de partição octanol/água (K_{ow}) permitem prever processos cumulativos em compartimentos como sedimentos e solos, assim como na bioacumulação em determinados organismos aquáticos bentônicos (NEFF, 1984). Os HPAs também aportam no ambiente aquático em consequência de derramamentos de óleo de navios-tanques, refinarias e locais de perfuração de petróleo e despejos industriais ou residências (WHO, 1983; SILVA e BÍCEGO, 2010)

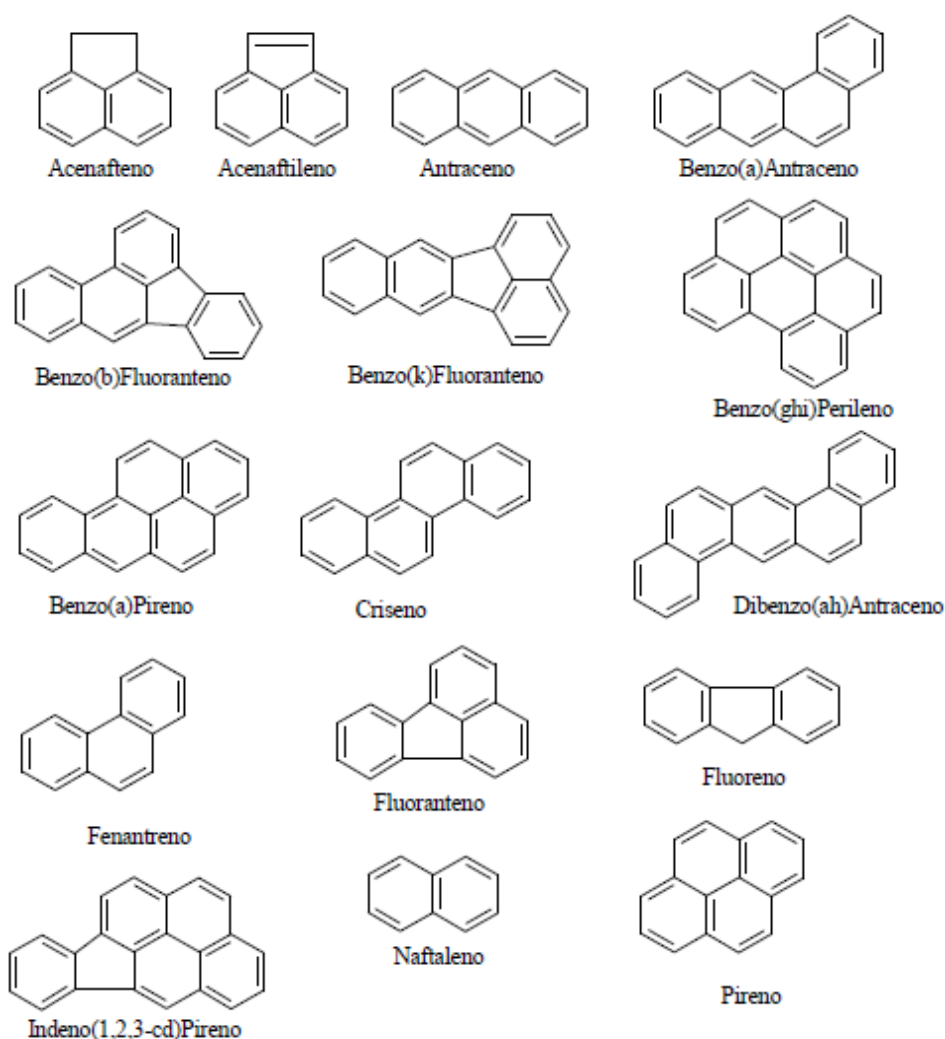


FIGURA 1- ESTRUTURA QUÍMICA DOS 16 HPAs PRIORITÁRIOS SEGUNDO A USEPA

Fonte: EPA (1987)

2.1.2 Algumas propriedades físicas e químicas

As características estruturais fornecem informações importantes quanto ao nível de degradação dos compostos, possíveis fontes e prováveis destinos desses compostos no meio ambiente (DEL ROSSO, 2005).

Os compostos descritos pela USEPA apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos, e devido sua natureza hidrofóbica ($\log K_{ow} = 3-8$), as concentrações de HPAs em água são muito baixas, entretanto os HPAs são facilmente associados ao material particulado e assim depositados nos sedimentos. A degradação microbiana, foto-oxidação e a oxidação química são os processos que mais contribuem para a decomposição desses hidrocarbonetos (WITT, 1995). A taxa de degradação é inversamente proporcional ao grau de alquilação, deste modo, quanto menor o número de anéis aromáticos, mais rapidamente o composto é degradado (PETERS e MOLDOWAN, 1993; NISHIGIMA, 2001).

Pode-se observar na Tabela 1 que, em geral, a solubilidade dos compostos diminui com aumento do número de anéis. Coeficientes de partição octanol/água superiores a 10^{-3} representam grande afinidade lipofílica, o qual também aumenta com o peso molecular, em contrapartida, HPAs de menor peso molecular são mais voláteis por apresentarem maiores pressões de vapor, o mesmo observa-se com a constante de Henry (NETTO *et al.*, 2000).

TABELA 1- PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS HPAs

Substância	Nº de anéis	Peso Molecular (g/mol)	Pressão de Vapor (Pa, 25°C)	Log K_{ow}	Const. de Henry	Solubilidade em água (mg. L ⁻¹)	Tempo de meia vida no solo
Naftaleno	2	128	36,8	3,37	1,74E-2	31	<125 d
Acenaftileno	3	152	4,12	4,00	3,39E-3	16,1	43-60 d
Fluoreno	3	166	0,71	4,18	3,18E-3	1,9	32 d
Fenantreno	3	178	0,113	4,57	1,31E-3	1,1	2 d
Antraceno	3	178	0,0778	4,54	1,60 E-3	0,045	50d -1,3 ^a
Pireno	4	202	0,0119	5,18	3,72 E-4	0,132	210d -5,2 ^a
Benzo(a)pireno	5	252	2,13E-5	6,04	1,86 E-5	0,0038	268d -8,2 ^a
Benzo(ghi)perileno	6	276	2,25 E-5	6,5	3,03 E-5	0,00026	<9,5 ^a

FONTE: NETTO *et al.*(2000) (adaptado)

2.1.3 Bioacumulação e biomagnificação

O termo bioconcentração constitui no acúmulo gradual de substâncias lipofílicas nos tecidos dos organismos vivos ao longo do tempo, quando comparado à contaminação no meio ambiente. Esta acumulação ocorre devido à afinidade da substância orgânica com meios similares, como por exemplo, o tecido adiposo animal, assim, esta pode ocorrer em peixes e demais organismos aquáticos em concentrações superiores às encontradas nas águas onde vivem (LEITE, 2008).

O destino e a mobilidade dos HPAs no meio são devido às propriedades físico-químicas do composto e pela natureza do meio físico para o qual o composto migra. As principais propriedades são a solubilidade, volatilidade e o coeficiente de partição octanol/água, responsável pela tendência bioacumuladora de um composto (FROEHNER e MARTINS, 2008). Em geral, quanto maior o K_{ow} , maior a probabilidade de encontrar uma dada substância na matéria orgânica de solos e sedimentos e, finalmente, de ocorrer migração do contaminante para os tecidos gordurosos dos organismos vivos. As substâncias com $\log K_{ow}$ na faixa de 4 a 7 (valores onde se encontram as substâncias em estudo) são as que apresentam maior capacidade de bioacumulação. As substâncias com $\log K_{ow}$ menor que 4 tem caráter hidrofílico e são eliminadas mais facilmente pelo organismo, enquanto que as que apresentam $\log K_{ow}$ maior que 7 são fortemente adsorvidas pelos sedimentos, possuindo pouca mobilidade para serem assimiladas pelos organismos (MACKAY, 1991; BAIRD, 2002).

Os organismos vivos, além do contato direto, podem acumular substâncias químicas orgânicas através de sua alimentação ou na ingestão de material particulado da água e de sedimentos sobre os quais as substâncias estejam adsorvidas. No caso dos peixes, uma vez em contato com as brânquias, tais substâncias são assimiladas e transferidas preferencialmente para os seus tecidos adiposos (LEITE, 2008). Em estudos, foi observada a presença de concentrações patológicas de HPAs em enguias europeias, onde o habitat, fatores fisiológicos, conteúdo lipídico, origem geográfica e comportamento alimentar são aspectos importantes que explicam o armazenamento e eliminação desse poluente nos animais (RIBEIRO *et al*, 2005). Hyötyläinen e Oikari (2004) confirmaram a capacidade acentuada de acumulação de HPAs por oligoquetos, o qual fornece

ferramentas para a identificação de um potencial perigo ecotoxicológico para a cadeia alimentar bentônicos.

Já a biomagnificação resulta de uma sequência de etapas de bioacumulação que ocorre ao longo de uma cadeia alimentar, de modo que a concentração de uma dada substância aumenta significativamente entre diferentes espécies à medida que se avança na cadeia (LEITE, 2008).

Em ecossistemas aquáticos, os peixes estão localizados no topo do processo de biomagnificação por xenobióticos. Os HPAs têm sido considerados como xenobióticos, e seu monitoramento é importante devido seu caráter ubíquo no ambiente que permite sua persistência, sua propriedade bioacumulável e seu potencial de toxicidade (RIBEIRO *et al.*, 2005).

2.1.4 Toxicidade dos HPAs

O grande interesse em estudos de HPAs é em virtude da ampla distribuição em todos os compartimentos ambientais (água, sedimento, solo e ar) e por estarem associados ao aumento de incidência de diversos tipos de cânceres no homem (NEIL e FISHBEIN, 1986; WHO, 1998). Neste aspecto, a exposição humana a esses compostos carcinogênicos e mutagênicos devem ser controlados.

Os HPAs, para serem mutagênicos, necessitam sofrer ativação metabólica preliminar para se tornarem capazes de reagir com o DNA e outras macromoléculas. Assim, segundo Netto *et al.* (2000), quatro mecanismos têm sido propostos para explicar a ativação: 1) oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diol-epóxidos; 2) formação de ésteres benzílicos, eletrofílicos, através de uma série de reações de substituição (STANSBURY *et al.*, 1994); 3) produção de radicais catiônicos através da oxidação enzimática com envolvimento de um elétron e 4) di-hidrogenação enzimática dos metabólitos di-hidrodióis produzindo quinonas capazes de reagirem diretamente com o DNA, ou capazes de reagirem com O₂ gerando espécies oxigenadas reativas, como radicais hidroxilas ou ânions superóxidos que atacam o DNA. Esses mecanismos podem ocorrer simultaneamente nos organismos, sendo que a ativação por diol-epóxidos é o mecanismo mais aceito na literatura (HARVEY, 1996).

A Figura 2 representa o mecanismo de reação simplificado do metabolismo do benzo(a)perileno em humanos de acordo com a hipótese atualmente mais aceita. As ligações entre os diol-epóxidos e o DNA são favorecidas quando os diol-epóxidos são formados na região de “baía”, representada na figura 2, principalmente em moléculas não lineares, como o benzo(a)antraceno e o benzo(a)perileno. Assim a reatividade com o DNA e conseqüentemente, a capacidade carcinogênica destes compostos estaria diretamente relacionada com a facilidade de formação destes íons (epóxidos) (NETTO *et al.*, 2000).

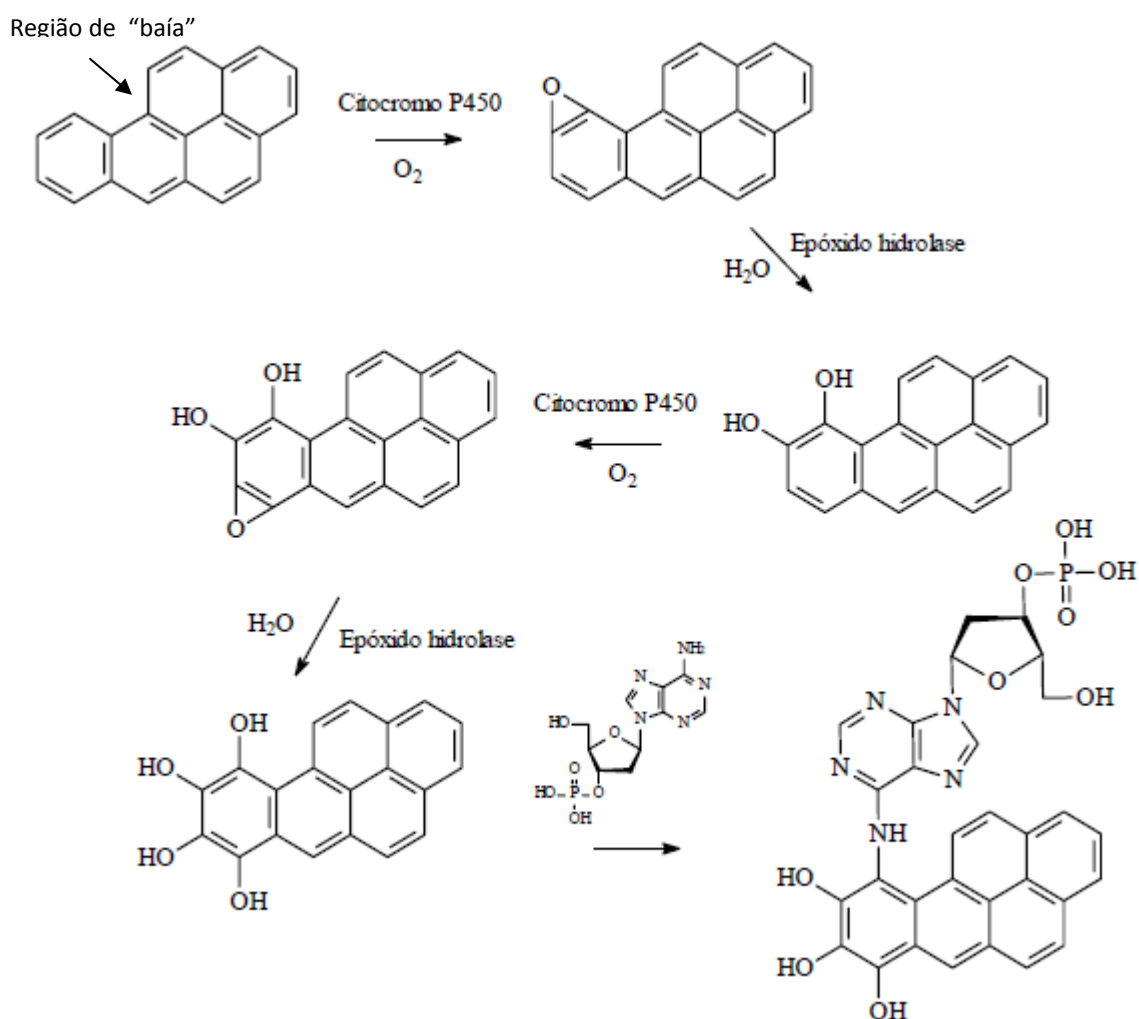


FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DO METABOLISMO DE BENZO(A)PERILENO EM HUMANOS ATRAVÉS DA ATIVAÇÃO POR DIOL-EPÓXIDOS

Fonte: Baird (2002) (Adaptado).

A capacidade mutagênica e carcinogênica é mais significativa para aqueles HPAs que possuem mais de 4 anéis aromáticos, dentre estes os que apresentam 5

ou 6 anéis são os mais nocivos. Substitutos dos hidrogênios podem afetar drasticamente a atividade dos HPAs dependendo da posição da substituição e do grupo substituinte (BOUCHEZ *et al.*, 1996).

2.1.5 Caracterização de fontes de emissão

Os HPAs encontrados no meio ambiente podem ter origem pirogênica, petrogênica ou diagênica. A origem pirogênica ocorre através da queima incompleta de matéria orgânica. Acredita-se que esses HPAs são formados pela quebra da própria matéria orgânica em moléculas menores durante a pirólise, e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados (NEFF, 1979; MEYER e ISHIWATARI, 1993). A pirólise pode originar variedades de HPAs dependendo da temperatura de combustão: em baixas temperaturas, como queima da madeira ou a combustão do carvão, os HPAs de baixo peso molecular são mais abundantes (ZHANG, 2004); já em altas temperaturas, como em emissões por veículos, compostos de alto peso molecular são mais dominantes (LEE *et al.*, 1977), tais como criseno, fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno (SOCLO *et al.*, 2000). A origem petrogênica está diretamente ligada ao material vegetal fóssil formado por processos diagênicos (NEFF, 1979). Os HPAs mais abundantes dessa origem são os mono-, bi- e tri-aromáticos, com presença significativa dos homólogos alquilados (BOULOUBASSI, 2001). Na origem diagênica, os HPAs ocorrem naturalmente ou sintetizados por organismos, como bactérias, fungos e algas, tais como coroneno e perileno (DEL ROSSO, 2005; CHRISTENSEN *et al.*, 2010).

Razões entre HPAs isômeros podem auxiliar na identificação de possíveis origens desses compostos e também podem ser empregadas para interpretar a distribuição de HPAs e diagnosticar as fontes predominantes (SOUZA, 2010). Segundo Yunker *et al.* (2002), essas razões são possíveis devido às características termodinâmicas dos HPAs empregados, pois ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e assim distingue-se o isômero mais estável do menos estável, tornando-se possível a diferenciação das fontes. Na maioria dos casos, a caracterização está voltada para a identificação de HPAs com origem petrôgenicas ou de combustão por serem associadas às atividades antrópicas (PAGE *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002).

Na Tabela 2 estão representados os isômeros mais utilizados para a determinação das diversas fontes de HPA, bem como o índice e indicações das principais origens.

Recentemente a utilização de razões de HPAs isômeros tem sido amplamente utilizada em estudos de contaminação em sedimentos marinhos (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a; ZHANG *et al.*, 2004; DE LUCA *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006; MILLE *et al.*, 2007; MEIRE *et al.*, 2008; IBBOTSON e IBHADON, 2010; PIETZSCH *et al.*, 2010; YUNKER *et al.*, 2011). Porém essas relações devem ser utilizadas com cautela (TOBISZEWSKI e NAMIESNIK, 2012) devido à ocorrência de misturas complexas dispostas ao meio (YUNKER *et al.*, 2002; DASKALOU *et al.*, 2009).

TABELA 2- PRINCIPAIS RAZÕES APLICADAS NOS ESTUDOS DE HPAs

Razões	Valores	Origem	Referências
LMW/HMW	>1	Petrogênica	SOCLO <i>et al.</i> (2000);
	<1	Pirogênica	ROCHER <i>et al.</i> (2004); WANG <i>et al.</i> (2006)
An/(Fen+An)	>0,1	Pirogênica	YANG (2000); MAGI <i>et al.</i>
	<0,1	Petrogênica	(2002); YUNKER <i>et al.</i> (2002)
FI/(FI+Pir)	>0,50	Pirogênica	YUNKER <i>et al.</i> (2002);
	<0,40	Petrogênica	ZHANG <i>et al.</i> (2004); LI <i>et al.</i>
	0,40 – 0,50	Não há distinção de fonte	(2006)
BaA/(BaA+Cri)	>0,35	Combustão de petróleo e biomassa	YUNKER <i>et al.</i> (2002);
	<0,20	Petrogênica	ZHANG <i>et al.</i> (2004); LI <i>et al.</i>
	0,20 – 0,35	Não há distinção de fonte	(2006)
Incd/(Incd+BghIP)	>0,50	Combustão de biomassa	
	<0,20	Petrogênica	YUNKER <i>et al.</i> (2002)
	0,20 - 0,50	Combustão de combustíveis líquidos	

Nota: LMW/HMW: ΣHPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos/ΣHPAs com 5 e 6 anéis benzênicos. **An**: Antraceno; **Fen**: Fenantreno; **FI**: Fluoranteno; **Pir**: Pireno; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **Incd**: Indeno(1,2,3-cd)Pireno; **BghIP**: Benzo(ghi)Perileno.

2.2 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS: *n*-ALCANOS

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, de cadeias abertas não ramificadas. A presença desses hidrocarbonetos em sedimentos são atribuídas a fontes biogênicas ou fontes antrópicas, principalmente derivados de petróleo (NISHIGIMA *et al.*, 2001).

Os *n*-alcanos são compostos hidrofóbicos, que tendem a se acumular em sedimentos, e também são poucos susceptíveis a degradação microbiana em relação a outros tipos de matéria orgânica (MEYERS, 2003). Desta forma a identificação das fontes é favorecida, devido à distribuição molecular que indica diferentes origens biológicas (XIA *et al.*, 2008).

O estudo de *n*-alcanos tem sido frequentemente utilizado para avaliar a contribuição natural de hidrocarbonetos em ambientes marinhos (GOGOU *et al.*, 2000; WHANG *et al.*, 2006; MILLE *et al.*, 2007; IBBOTSON e IBHADON, 2010). As principais fontes biológicas desse composto são plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, macrófitas aquáticas e microalgas (MEYERS, 1997; WANG *et al.*, 1999).

A predominância de *n*-alcanos com estruturas com número ímpar de carbonos sobre as cadeias com número par de carbonos evidencia *n*-alcanos de fontes biogênicas, sendo que *n*-alcanos com preponderância de *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31, indicam forte contribuição de plantas superiores vasculares próximas ao corpo d'água (FARRINGTON e TRIPP, 1977; BOEHM e REQUEJO, 1986; VOLKMAN *et al.*, 1992; PRAHL *et al.*, 1994). E ainda, segundo Cranwell (1973) picos predominantes em *n*-C31 ocorrem em locais com dominância de gramíneas e picos de *n*-C27 e *n*-C29 são encontrados em ambientes circundados por árvores.

Na composição de hidrocarbonetos provenientes de algas aquáticas e bactérias fotossintetizantes predominam maiores concentrações dos *n*-alcanos *n*-C15, *n*-C17 ou *n*-C19 (BLUMER *et al.*, 1971; GINGER *et al.*, 1980; CRANWELL *et al.*, 1987). Já a presença de macrófitas aquáticas submersas e flutuantes é atribuída por maiores concentrações em *n*-C21, *n*-C23 ou *n*-C25 e leve predominância de cadeias carbônicas ímpares sobre cadeias carbônicas pares (CRANWELL, 1987; FICKEN *et al.*, 2000).

Assim, a predominância de *n*-alcanos ímpares pode prover uma valiosa indicação de aportes biogênicos. Já nas fontes antrópicas, como ambientes poluídos

por petróleo cru, não existe uma predominância de cadeias carbônicas ímpares ou pares (DEL ROSSO, 2005; WANG *et al.*, 2007).

Diversos índices de distribuição de hidrocarbonetos alifáticos, baseados em razões, podem ser utilizados para revelar possíveis fontes e origem, autóctone ou alóctone, de *n*-alcanos em sedimentos (PETERS *et al.*, WANG *et al.*, 2006). Um exemplo é a utilização do índice preferencial de carbono (IPC), proposto por Bray e Evans (1961), o qual representa a razão entre as concentrações de *n*-alcanos de cadeias com número ímpar de carbonos sobre cadeias com número par de carbonos. O IPC é um indicador de ampla utilização, empregado na identificação de fontes de hidrocarbonetos a partir de plantas vasculares (fontes biogênicas) ou de contaminação por combustíveis fósseis em sedimentos marinhos (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996; MILLE *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2009; YUNKER *et al.* 2011). Os *n*-alcanos terrestres de origem biogênica (origem natural) tem valores de IPC maiores que 4, enquanto que hidrocarbonetos petrogênicos (origem antrópica) tem IPC menores que 1, os valores intermediários representam ambas as fontes (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004b).

A razão de concentração de cadeias de baixo peso molecular ($\sum nC_{13}-nC_{20}$) sobre alto peso molecular ($\sum nC_{21}-nC_{33}$), representado por LMW/HMW, tem sido utilizados para encontrar evidências de contaminação por petróleo cru e seus derivados (COMMENDATORE *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2006) diferenciando-os de outras fontes como biogênicas de plantas superiores, animais marinhos, bactérias sedimentares ou de origem planctônica (GEARING *et al.*, 1976). Na relação, os valores menores que 1 representam que os *n*-alcanos são produzidos por plantas superiores, animais marinhos e bactérias sedimentares (WANG *et al.*, 2006). Índices próximos a 1 sugerem fontes de petróleo ou de origem planctônica (GEARING *et al.*, 1976). Altas relações (>2) geralmente indicam a presença de óleos frescos no sedimento (COMMENDATORE *et al.*, 2000).

Outra razão utilizada, proposta por BOURBONNIERE e MEYERS (1996), é a razão entre material Terrígeno e Aquático (TAR), utilizada para diferenciar fontes autóctones e alóctones. Ela é a razão entre a soma dos compostos *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 sobre a soma de *n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19, sendo possível verificar a predominância de entrada de matéria orgânica terrestre ou aquática. Altos valores de TAR indicam uma elevada parcela de material lipídico originado do solo e vegetação terrestre em relação às fontes da flora aquática.

2.3 ALGUNS PARÂMETROS ABIÓTICOS

Para entendimento dos ambientes aquáticos e determinação da qualidade da água, é necessária a obtenção de alguns parâmetros químicos, físicos e biológicos, como: análises bacteriológicas (coliformes totais e termotolerantes), temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, concentração de nutrientes, bem como quantidade de material em suspensão e as concentrações de clorofila- α (SILVEIRA, 2004). Aliados a essas características, tem-se a natureza do solo, as condições climáticas e o grau de poluição que é conferido ao ambiente, especialmente pelos despejos domésticos e industriais (SETTI *et al.*, 2001), que fazem com que a quantidade e a natureza dos constituintes presentes na água variem constantemente.

Os teores de nutrientes estão frequentemente relacionados ao grau de poluição doméstica e agropecuária de um ecossistema aquático, e os altos valores de nutrientes são, muitas vezes, interpretados como indicadores de poluição (CARMOUZE, 1994).

2.3.1 Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo nos ecossistemas aquáticos, e apenas 2% se encontram biodisponíveis, mesmo sendo um elemento abundante na face da Terra (WETZEL, 2001), e pode, em baixas concentrações, atuar como fator limitante na produção primária (ESTEVES, 1998; MANSOR, 2005). O nitrogênio ocorre na água em diversas formas, como: nitrogênio molecular dissolvido (N_2), compostos orgânicos provenientes de aminoácidos, aminas, proteínas, compostos húmicos recalcitrantes, amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). As principais origens antropogênicas desse elemento são o emprego de fertilizantes nitrogenados e os esgotos sanitários.

A amônia é gerada pela dissimilação biológica do nitrato, conhecida também como desnitrificação, entretanto, pode ser gerada pelo produto primário da decomposição de matéria orgânica por bactérias heterotróficas da desaminação de proteínas, aminoácidos, uréia e outros componentes orgânicos nitrogenados. (WETZEL, 2001). Quando esta substância é encontrada em ambientes aquáticos,

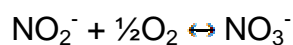
indica poluição recente (DHAGE *et al.*, 2006), principalmente de efluentes domésticos.

A amônia é forma mais reduzida de nitrogênio inorgânico presente na água, e inclui NH_3 (amônia) e NH_4^+ (íon amônio) dissolvidos, representada como N-amoniacal. Embora a amônia seja somente um pequeno componente no ciclo total do nitrogênio, esta contribui para a fertilização da água considerando que o nitrogênio é um essencial nutriente para as plantas.

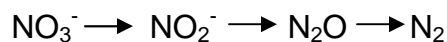
Quando presentes em altas concentrações, o N-amoniacal pode acarretar impactos ecológicos nos sistemas aquáticos, em peixes e na população bentônica. Os impactos podem ser de toxicidade crônica, com efeitos sobre a capacidade reprodutiva, o crescimento, os tecidos (como mudanças patológicas nos tecidos das brânquias, rins e fígados dos peixes) e alterações bioquímicas e fisiológicas (SILVA e JARDIM, 2006).

O nitrito é encontrado em águas superficiais em pequenas quantidades, pois é instável na presença de oxigênio. Este ocorre como uma forma intermediária entre a amônia e o nitrato (nitrificação) ou entre nitrato e gás nitrogênio (desnitrificação). O íon nitrito pode ser utilizado como uma fonte de nitrogênio para as plantas (WETZEL, 2001).

A nitrificação pode ser definida como a conversão biológica de componentes nitrogenados orgânicos e inorgânicos de um estado reduzido para um estado mais oxidado:



A desnitrificação por bactérias é a redução bioquímica de ânions oxidados do nitrogênio, NO_3^- e NO_2^- . A sequência geral desse progresso é:



O NO_3^- é a principal forma do nitrogênio combinado encontrado em águas naturais, sendo o resultado da completa oxidação dos compostos de nitrogênio. Assim o nitrato sendo um dos principais componentes da nitrificação (conversão de amônia ou nitrito a nitrato) que por sua vez é um dos principais processos no ciclo do nitrogênio.

2.3.2 Fósforo

A ocorrência de fósforo em águas naturais e em águas residuárias se dá quase que exclusivamente sob a forma de fosfato, que pode ser classificado como: ortofosfato, fosfatos condensados e fosfatos organicamente ligados (APHA, 1998). O fósforo, assim como o nitrogênio, é um nutriente essencial para todas as formas de vida, atuando como fator limitante em ecossistemas aquáticos, pois a sua concentração pode controlar o crescimento de algas. Quando consumido totalmente no ambiente, o crescimento de plantas nesse sistema cessará independentemente da quantidade de nitrogênio presente (WETZEL, 2001). Nos ambientes aquáticos, altas concentrações de fósforo são originárias principalmente de detergentes provenientes de descargas de esgotos domésticos. Outras fontes como os efluentes industriais e os fertilizantes agrícolas contribuem de forma significativa para a eutrofização dos ambientes (APHA, 1998; ESTEVES, 1998; MANSOR, 2005).

O interesse ecológico no fósforo é que, em comparação a outros fatores nutricionais e componentes estruturais presentes na biota (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre), o fósforo é o menos abundante e mais limitante na produção biológica (WETZEL, 2001).

Ao contrário das numerosas formas de nitrogênio encontrado no ambiente, a distribuição do fósforo é mais significativa na forma de fósforo inorgânico e ortofosfato. A grande proporção de fósforo nos ambiente aquático ocorre como: fosfatos orgânicos, componentes celulares da biota, inorgânicos adsorvidos e detritos orgânicos particulados (ESTEVES, 1998; WETZEL, 2001).

A disponibilidade do fósforo na água depende da interação qualitativa e quantitativa entre os sedimentos e a água (REYNOLDS e DAVIES, 2001). O fósforo encontra-se na natureza, quase que exclusivamente, na forma de oxi-ânion (fosfato), cujos átomos de oxigênio apresentam alta reatividade com os grupos funcionais dos colóides inorgânicos do solo (argilominerais e óxidos - OH- monocoordenados com ferro, alumínio e silício, principalmente). Mesmo nas formas orgânicas de fósforo do solo, ele permanece como fosfato e, portanto pode ser altamente adsorvido.

2.3.2 pH e Oxigênio dissolvido

Por apresentar influência nos ecossistemas aquáticos naturais, devido aos seus efeitos na fisiologia de diversas espécies, o pH é um parâmetro importante. O pH de águas naturais geralmente é governado pelo equilíbrio dióxido de carbono/bicarbonato e permanece em uma faixa entre 6 a 9 (ESTEVES, 1998). Suas concentrações podem ser afetadas por substâncias húmicas, pelo equilíbrio dióxido de carbono/carbonato, por águas residuárias e águas naturais contaminadas. O pH tem um efeito indireto na precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados, e juntamente com outros fatores pode exercer efeitos sobre a solubilidade de nutrientes.

Oxigênio dissolvido (OD) na água é essencial para o metabolismo de todos os organismos aeróbicos aquáticos e a sua distribuição no ambiente aquático afeta fortemente a solubilidade de vários nutrientes inorgânicos. O OD é disposto nos ambientes naturais através da difusão do oxigênio da atmosfera para a superfície aquática e pela fotossíntese; e sua solubilidade é afetada pela pressão atmosférica, temperatura do ambiente e salinidade (WETZEL, 2001; USEPA, 2003). A concentração de OD está associada à respiração de animais aquáticos, plantas e bactérias, processos químicos, como oxidação de sulfetos e a nitrificação, e a decomposição da matéria orgânica (USEPA, 2003; COSTA *et al.*, 2006).

2.4 MATÉRIA ORGÂNICA

O carbono é um elemento químico que entra na constituição dos seres vivos e de todos os compostos orgânicos. Nos ambientes aquáticos, o carbono orgânico dissolvido (COD) é uma das principais frações da matéria orgânica (MO), a qual se constitui em fonte de energia e pode também influenciar nos mais diversos processos biogeoquímicos que neles se desenvolvem (KRUGER *et al.*, 2003).

A matéria orgânica é um parâmetro relevante para a determinação da poluição orgânica das águas naturais (THOMAS *et al.*, 1999), o estudo das características e propriedades da matéria orgânica dissolvida (MOD) se faz importante, pois a mesma pode afetar a atividade biológica do ambiente, auxiliar no transporte de elementos traço e hidrocarbonetos derivados do petróleo e até mesmo influenciar nas propriedades físicas da água (JIANG *et al.*, 2008). Nos ambientes costeiros a MOD está submetida à variação de sua concentração através de uma

serie de eventos, muitos deles relacionados às marés, que realizam a troca e mistura de águas doces e salgadas.

A MO é formada por uma mistura de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos, estruturas e funções como os carboidratos, aminoácidos, peptídeos, proteínas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos que formam a fração (20 a 30%) mais simples da MO (THURMAN, 1985; BUFFLE, 1987; THOMAS, 1997), enquanto as substâncias húmicas (SHs), formadas por ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e humina, representam a fração mais complexa da MO (THURMAN, 1985; THOMAS, 1997). Na caracterização destas substâncias húmicas, os AH apresentam estruturas mais complexas, proporcionando maior quantidade de anéis aromáticos que os AF, possibilitando assim diferenciá-los.

A massa e a distribuição de tamanho molecular são propriedades importantes para o entendimento das características físicas e químicas da MO, e mais especificamente, na compreensão do carbono orgânico dissolvido (COD). Devido a estas diferenças a espectroscopia UV-Visível e a emissão de fluorescência são ferramentas importantes na sua caracterização, pois através destas técnicas é possível estimar o grau de complexidade e a sua possível origem, como fontes autóctones e alóctones (PEURAVUORI e PIHLAJA, 1997).

A origem do COD pode ser tanto alóctone, advindo de ambientes exteriores, como autóctone, produzido pelo próprio ambiente. As fontes alóctones, que podem ser originárias do solo (pedogênicas) ou de águas residuárias (domésticas ou industriais). A MO pedogênica apresentam maior contribuição nos períodos de intensas precipitações, aumentando a proporção de substâncias húmicas dissolvidas, através do escoamento superficial ou a lixiviação do solo. Também é observado um acréscimo da MO quando ocorre ligações clandestinas de esgotos, alterando as características da matéria orgânica natural (MON) e consequentemente seus espectros de UV-Vis e fluorescência.

As fontes autóctones são formadas através de processos internos dos corpos d'água como a produção fitoplanctônica e de macrófitas aquáticas. A MO autóctone apresenta maior quantidade de estruturas alifáticas e as pedogênicas apresentam maior quantidade de estruturas aromáticas. Outros processos naturais podem interferir na estrutura da MON como as transformações do carbono pela atividade biológica e/ou fotoquímica (WETZEL *et al.*, 1995), o transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida para o sedimento e sua remobilização (AIKEN e

COTSARIS, 1995; FRIMMEL, 1998; WESTERHOFF e ANNING, 2000; CHEN *et al.*, 2002), e ainda as modificações causadas por processos limnológicos básicos como estratificação térmica e hipóxia (THURMAN, 1985).

Uma das características do COD que permite identificar sua fonte é seu grau de humificação. Isso é possível porque os processos de formação das SHs são diferentes nos meios terrestres e aquáticos. Nos solos, há pelo menos quatro rotas de formação de substâncias húmicas e duas delas envolvem modificações da lignina (THURMAN, 1985), gerando moléculas húmicas com grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio (AIKEN e COTSARIS, 1995). Já nos ambientes aquáticos, as SHs são formadas por outras rotas, como a decomposição de produtores primários (THURMAN, 1985), dando origem a moléculas mais simples, com uma maior quantidade de carbono alifático (AIKEN e COTSARIS, 1995). Estas diferenças estruturais são as principais responsáveis pelas diferenças nas análises espectroscópicas na região do ultravioleta e visível e na emissão de fluorescência.

A espectroscopia na região do ultravioleta visível é utilizada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural do COD e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (PEURAVUORI e PIHLAJA, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2002; VILLA, 2005, AZEVEDO *et al.*, 2006). Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 1998). A matéria orgânica natural absorve luz em uma extensa faixa do espectro, enquanto que substâncias inorgânicas, típicas de águas naturais, não absorvem luz de maneira significativa em comprimento de onda maiores que 230 nm. Assim a absorvância da luz por águas naturais pode ser um indicador qualitativo da composição da matéria orgânica em um ecossistema aquático (KORSHIN *et al.* 1997).

A escolha dos comprimentos de onda utilizados nas análises é arbitrária, e depende do material a ser analisado (APHA, 1998). Korshin *et al.* (1997) citam os estudos da absorvância num único comprimento de onda, principalmente para análises de correlação com outros parâmetros, como COD. Para esses estudos, usualmente é utilizado o comprimento de onda de 254 nm, 285 nm e 465 nm. Villa (2005) encontrou correlação linear significativa entre a absorvância em $\lambda = 254$ nm e

vazão, condutividade, DQO e razão de fluorescência (razão entre os comprimentos de onda de 450 e 500 nm).

Para caracterizar, diferenciar e classificar a matéria orgânica natural (MON) entre elas as SHs, pode-se aplicar também a análise de emissão de fluorescência. Nesta técnica podemos obter espectros de emissão, de excitação, sincronizados e matrizes excitação-emissão (SENESE, 1990; PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2006). Esta técnica de análise pode ser utilizada em função da capacidade de absorção da energia radiante em um comprimento de onda e da emissão da radiação em um comprimento de onda maior encontrada em diversos compostos orgânicos e inorgânicos (SAWYER *et al.*, 1994). Um dos objetivos de se utilizar o ensaio de fluorescência molecular como complemento de outros parâmetros de qualidade de água é a possibilidade de identificar a origem da matéria orgânica, seja ela alóctone ou autóctone. Vários autores realizaram estudos para caracterizar e identificar a MON de diferentes origens (FRIMMEL, 1998; PEURAVUORI *et al.*, 2002; VILLA, 2005; SODRÉ, 2005), ou para diferenciar a MON da matéria orgânica dissolvida (MOD) proveniente de efluentes domésticos (AHMAD e REYNOLDS, 1995; BAKER, 2001; CHEN *et al.*, 2002; SANTOS, 2008).

Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os espectros de emissão (λ_{Em}) para a caracterização da matéria orgânica. Basicamente esses espectros são obtidos mediando-se a intensidade relativa da radiação emitida como uma função do comprimento de onda mantendo-se constante o comprimento de onda de excitação. Assim nos trabalho de Westerhoft e Anning (2000) foi aplicado o comprimento de onda de excitação (λ_{Exc}) de 370 nm, para a caracterização do COD. Através deste espectro de emissão de intensidade de fluorescência (IF), com excitação em 370 nm, pode-se verificar o predomínio da principal fonte do COD: 1) avaliando o comprimento de onda onde se encontra o pico de máxima IF emitida, quando o pico de máxima IF emitida encontrar-se em comprimento de onda menores que 450 nm é um indicativo de predomínio de COD de fonte autóctone; quando a IF for em comprimento de onda maior que 450 nm indica predomínio de COD de fonte alóctone; 2) a razão (FR) da IF emitida nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm pode indicar também o predomínio da fonte. Valores de FR maiores que 1,8 foram considerados como predomínio de COD de origem autóctone e valores menores que 1,5, de predomínio de fonte alóctone.

Outra técnica é a espectroscopia tridimensional de matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE) que podem ser consideradas a forma mais completa de representação de dados espectroscópicos em termos de fluorescência, pois é possível a partir delas determinar o comprimento de onda de excitação e emissão que foi emitida a máxima intensidade de fluorescência e, além disso, permite também avaliar a maioria dos dados que podem ser obtidas pelas outras técnicas (COBLE, 1996).

Nesta técnica os espectros de excitação são produzidos pela medida da intensidade de luminescência mantendo-se constante o comprimento de onda de emissão e varrendo-se o de excitação. Espectros de emissão são obtidos de forma contrária através do mesmo princípio. Desta forma, matrizes de excitação-emissão são geradas por duas dimensões independentes de comprimento de onda. A projeção destes espectros gera uma superfície tridimensional de fluorescência total, com a presença de todas as bandas de excitação e emissão dos fluoróforos presentes (TREVISAN, 2003; SANTOS, 2008).

Dentre os primeiros estudos realizados na área envolvendo MEE destaca-se o estudo realizado por Coble (1996) que revelaram a presença de cinco picos principais de fluorescência que podem ser relacionados com a matéria orgânica: Pico A (Ex/Em 260/380-460 nm) às substâncias húmicas terrestre; Pico M (Ex/Em 312/380-420 nm) às substâncias húmicas marinhas; Pico C (Ex/Em 350/420-480 nm) às substâncias húmicas terrestre; pico B (Ex/Em 275/310 nm) a materiais semelhantes a proteínas (Tirosina) e o pico T (Ex/Em 275/340 nm) às substâncias semelhantes a proteínas (Tryptofano). Parlanti *et al.* (2000) corroboraram que a presença de compostos proteicos semelhante ao triptofano podem ser resultante do metabolismo de algas e organismos marinhos em regiões afetadas pela atividade antrópica e Baker (2002) também utilizou o pico T para diferenciar águas naturais em regiões próximas a indústrias de papel e celulose.

Estudos associado aos dados espectrais obtidos de MEE estão sendo analisados através: da localização de picos (COBLE *et al.*, 1998), de integração regional de parte da matriz (CHEN *et al.*, 2003), de ferramentas quimiométricas como análise de componentes principais (BOEHME *et al.*, 2004), por fatores paralelos / PARAFAC (STEDMON *et al.*, 2003; YAMASHITA e JAFFÉ, 2008; KOWALCZUK *et al.*, 2009) e de fatores paralelos associada a outras técnicas quimiométricas (HALL e KENNY, 2007). Dentre as formas citadas para a análise de

dados obtidos pelas MEE a localização de picos pode ser considerada a mais simples, por não necessitar de quase nenhum tratamento matemático posterior, o que é exigido através das outras análises.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO: LITORAL PARANAENSE

O litoral do Paraná é formado por sete municípios: Morretes, Paranaguá, Antonina, Matinhos, Guaratuba, Pontal do Paraná e Guaraqueçaba, totalizando uma população de 265.362 habitantes (IBGE, 2010). Apresenta 93 km de extensão de praias balneáveis e uma área total de 6.135,45 km², que corresponde a 3% do território paranaense, limitando-se ao norte com o Estado de São Paulo e ao sul com o Estado de Santa Catarina.

O clima, segundo a classificação de Köppen, é Subtropical úmido mesotérmico (Cfa), com verão quente, média de 18°C em mínimas temperaturas e com temperatura média máxima de 27°C. A precipitação média mensal de 118 mm, sendo o verão a estação mais chuvosa (janeiro – março) e o inverno a mais seca (julho – agosto) (SIMEPAR, 2002).

Está inserido na bacia hidrográfica Litorânea instituída pela Resolução Nº 024/2006/SEMA. Em relação ao uso e ocupação do solo (Tabela 3), a bacia litorânea apresenta em Paranaguá e Antonina os principais portos do Estado. O Porto de Paranaguá fica a 91 km da capital paranaense, sendo o maior porto do Sul do País, o qual movimenta cargas de vários estados do Brasil e de países como a Argentina, Bolívia e Paraguai.

O porto de Paranaguá é considerado como o principal exportador de grãos do país (MAR e COSTA, 2006), em 2010, a movimentação de mercadorias totalizou 38 milhões de toneladas, incluindo exportações e importações, com destaque para fertilizantes, farelos, açúcar e soja (IPARDES, 2011). Além do transporte graneleiro, possui uma grande capacidade de manipulação de contêineres (SANTOS, 2008). Na área de atracadouro de navios em Paranaguá, encontram-se ainda terminais privados como o da indústria de fertilizantes (FOSPAR), com intensa atividade comercial desse produto; o terminal petrolífero da Petrobrás, conectado à refinaria de Araucária por um oleoduto; e o terminal Catallini, responsável pelo armazenamento de óleo de soja.

A agropecuária é pouco desenvolvida, tendo plantações de bananas e arroz na bacia do Rio Cubatão (Paranaguá), hortigranjeiros na bacia do Rio Nhundiaquara

(Paranaguá) e pastagens em Antonina e Guaraqueçaba. As atividades industriais são poucas, predominando indústrias de papel, óleos vegetais, recepção e processamento de fertilizantes, pescado e abatedouro de aves, sendo que a maioria está situada em Paranaguá (PARANÁ, 2011).

TABELA 3- USO DO SOLO NA DA BACIA LITORÂNEA- 2005/2008

Uso da terra	Área (ha)
Agricultura Intensiva (A1)	3.550,6
Uso Misto (A2)	111.309,1
Agricultura e Pastagem (AP)	-
Desmatamento	4.128,9
Floresta Nativa	334.812,4
Manguezal	32.166,1
Pastagem e/ou campos naturais (P)	4.850,0
Reflorestamento	4.145,2
Restinga	96.161,2
Represas hidrelétricas e de abastecimento	246,9
Várzea com agricultura	-
Aglomerados Urbanos	10.074,5
Total	601.459,2

FONTE: IPARDES (2009)

NOTA: Medidos em hectare. (A1) Áreas com atividades de agricultura dominante em parcelas que fazem uso intensivo de intensivo de máquinas e insumos; (A2) Áreas com atividades de agricultura dominante em pequenas parcelas, associadas a pastagem, reflorestamento e pequenas porções de florestas nativas; (AP) Áreas com agricultura e pastagem (com predominância de pastagem); (P) Pastagem intensiva, extensiva e abandonada; campos naturais e inundáveis.

O turismo é bastante explorado na região, sendo uma das principais atividades e um dos maiores problemas de distribuição e de qualidade de água, devido à população flutuante que aumenta nas temporadas de veraneio e nos fins de semana prolongados. Assim, onde há considerável concentração turística, é fundamental a realização de avaliações dos impactos socioambientais para o local, elucidando os impactos positivos e principalmente negativos que o turismo pode provocar (COSTA, 2007). Os principais impactos negativos são as dificuldades em solucionar os problemas de saneamento básico, pois a demanda sobre estes serviços é multiplicada na temporada. Desta forma, os efluentes domésticos chegam a atingir níveis muito superiores à capacidade de saturação: os despejos de fossas e esgotos acabam contaminando as praias e comprometendo a balneabilidade de suas águas. Também fica difícil realizar a coleta de lixo, sendo complicado situar um local apropriado para a sua disposição (MENDONÇA, 2001).

A cidade de Paranaguá, a maior do litoral paranaense, tem uma população de 140.450 habitantes (IBGE, 2010) e encontra-se sob pressão antrópica, principalmente, pela a intensa atividade portuária. O tráfego intenso de embarcações acarreta a riscos de contaminação resultantes do transporte de substâncias nociva ao meio, assim sendo uma região com alto risco acidentes de navegação, como o acidente que ocorreu no navio Vicuña em 2004, o qual explodiu por uma falha no descarregamento dos combustíveis, onde milhões de litros de metanol e o combustível do navio foram derramados. Outro fator de poluição é o aumento progressivo nos despejos de efluentes domésticos, em sua maioria sem tratamento. Na cidade, apenas 50% da população é atendida com esgoto tratado (CAB ÁGUAS DE PARANAGUÁ, 2011), porém apenas um terço dos domicílios está ligado à rede de esgoto, liberando efluentes domésticos in natura ao canal Cotinga (HADLICH, 2010) que se liga ao mar.

O município de Guaraqueçaba sofre menos pressão antrópica que a cidade de Paranaguá, devido ao difícil acesso e pelo mesmo se encontrar inserida na área de proteção ambiental (APA) de Guaraqueçaba. A APA de Guaraqueçaba, criada pelo Decreto nº90.883/85, abrange, além do município de Guaraqueçaba, as cidades de Antonina, Paranaguá e Campina Grande do Sul. Foi criada com o principal objetivo de assegurar a proteção de uma das últimas áreas representativas da Floresta Pluvial Atlântica, assim como das espécies ameaçadas de extinção, dos sítios arqueológicos, do complexo estuário e ecossistemas associados e das comunidades localizadas na região (IPARDES, 1995).

Os municípios de Matinhos, Guaratuba e Pontal do Paraná, são as cidades que apresentam um aumento no fluxo de pessoas no período de temporada (verão) chegando a multiplicar sua população em dez vezes. Essa população flutuante gera problemas de infraestrutura que afetam diretamente o saneamento básico e elevam os níveis de contaminação das águas (ANGULO, 2000). Essa contaminação além de ser degradante ao meio ambiente, afeta a balneabilidade e a saúde da população. No último relatório de balneabilidade apresentado pela Secretaria Estadual do Meio Ambiente (SEMA), juntamente com o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), dos 13 pontos amostrado na cidade de Guaratuba, apenas 4 se apresentavam próprios para banho na temporada de verão de 2011. Já em Matinhos 4 pontos dos 16 amostrados são aptos para banho e Pontal do Paraná 5 pontos dos 9 amostrados (IAP, 2011).

3.2 PONTOS DE AMOSTRAGEM

Doze pontos de coleta, ao longo do litoral Paranaense, foram estudados (Figura 3), sendo um ponto de coleta em Guaratuba, três pontos em Pontal do Paraná, dois em Matinhos, quatro em Paranaguá e dois na cidade de Guaraqueçaba (Tabela 4).

TABELA 4- PONTOS DE COLETAS E SUAS COORDENADAS

Pontos	Descrição	Município	Coordenadas
P1	Rio Saí	Guaratuba	48°35'49" W / 25°58'30" S
P2	Ponte Amarela	Pontal do Paraná	48°21'18" W / 25°33'59" S
P3	Ipanema	Pontal do Paraná	48°26'55" W / 25°39'19" S
P4	Praia de Leste	Pontal do Paraná	48°28'23" W / 25°41'37" S
P5	Matinhos	Matinhos	48°32'03" W / 25°48'43" S
P6	Caiobá	Matinhos	48°32'13" W / 25°49'57" S
P7	Cotinga	Paranaguá	48°28'47" W / 25°31'16" S
P8	Porto de Paranaguá	Paranaguá	48°30'44" W / 25°30'02" S
P9	Vicunha	Paranaguá	48°31'55" W / 25°30'11" S
P10	Ponta das Ostras	Paranaguá	48°30'30" W / 25°28'19" S
P11	Centro de Guaraqueçaba	Guaraqueçaba	48°19'52" W / 25°17'46" S
P12	Ilha da Banana	Guaraqueçaba	48°25'26" W / 25°24'05" S

FONTE: O Autor (2012)

O ponto rio Saí (P1), Figura 4A, localiza-se na Barra do Saí em Guaratuba e faz divisa com o município de Itapoá em Santa Catarina. Nesta região pode ser observada uma intensa ocupação que ocorre de forma inadequada, como por exemplo, construções que se localizam muito próximas da praia que tendenciam as ações erosivas na região (ÂNGULO, 2000), carreando mais contaminantes ao meio aquático. O rio Saí apresenta vegetação do tipo mangue em suas margens e várias embarcações próximas ao local de coleta.

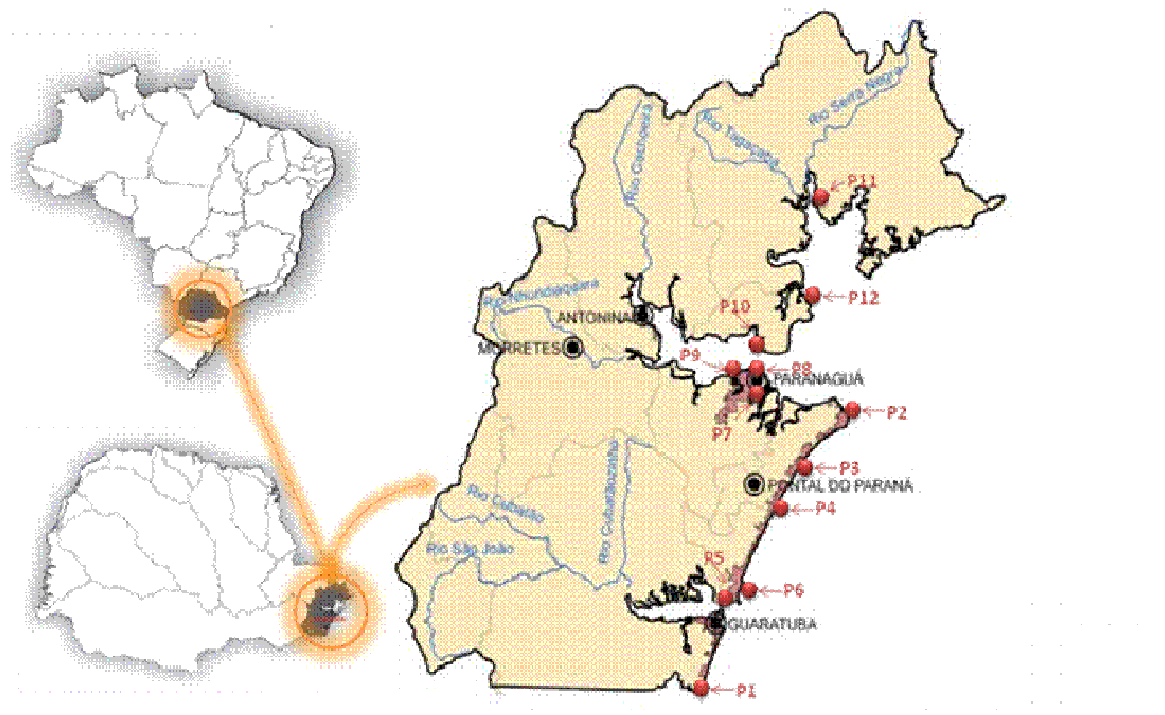


FIGURA 3- PONTOS DE COLETA NA REGIÃO LITORÂNEA PARANAENSE

Fonte: PARANÁ (2010) (Adaptado)

O ponto sob a Ponte Amarela (P2), Figura 4B, situado no município de Pontal do Paraná, localiza-se no acesso do terminal de embarque de Pontal do Paraná onde se realiza o transporte de cargas e passageiros para a Baía de Paranaguá e Guaraqueçaba. Assim neste ponto há grande concentração de pequenas embarcações.

Os pontos P3 e P4 (Figuras 4C e 4D) são amostras em rios encontrados no município de Pontal do Paraná. Apresentam grande pressão antrópica principalmente no verão, devido aos residentes temporários. O ponto P3, localizado no balneário de Ipanema, e o ponto P4, localizado no balneário de Praia de Leste, apresentam tráfegos de veículos e residências próximas às suas margens. A baixa coleta e tratamento de água do município, cerca de 22% (IPARDES, 2011) aumentam ainda mais os níveis de contaminação por efluentes domésticos nesses rios.

A população temporária devido à alta temporada e a baixa coleta e tratamento de esgoto também afetam a qualidade da água dos rios do município de Matinhos. Neste município as coletas de amostras ocorreram rios e córregos próximos à praia de Matinhos (P5, Figura 4E) e na praia de Caiobá (P6, Figura 4F).

A)



B)



C)



D)



E)



F)



FIGURA 4- LOCAIS DE AMOSTRAGEM. A) P1- RIO SAÍ; B) P2- PONTE AMARELA; C) P3- IPANEMA; D) P4- PRAIA DE LESTE; E) P5- MATINHOS; F) P6- CAIOBÁ

FONTE: O Autor (2012)

O ponto P7, Figura 5A, encontra-se no Canal da Cotinga localizado na Baía de Paranaguá, possui 12 km de extensão e apresenta em suas margens manguezais e planícies de marés (HADLICH, 2010). O canal recebe água do rio Maciel, rio dos Correias, rio dos Almeidas, rio Guaraguaçu e rio Itiberê, sendo este considerado o mais contaminado devido aos efluentes gerados do município de Paranaguá (LANA *et al.*, 2001), onde cerca de 50% da população têm seus esgotos coletados e tratados (CAB ÁGUAS DE PARANAGUÁ, 2011).

No Porto de Paranaguá foram coletadas amostras de água salina em 3 pontos: P8- Porto de Paranaguá (Figura 5B) localizado próximo a píer de embarcações; P9- Vicuña (Figura 5C), entre o píer de embarcação e os terminais marítimos da Petrobrás, Cattalini e Fospar, na região que ocorreu o acidente com o navio Vicuña; P10- Ponta das Ostras (Figura 5D), região localizada opostamente ao porto de Paranaguá.

Na Baía de Guaraqueçaba amostras em dois pontos foram coletas, o ponto P11 no centro de Guaraqueçaba (Figura 5E) e o ponto P12 na ilha da Banana (Figura 5F), inseridas na área de proteção ambiental de Guaraqueçaba.

3.3 FREQUÊNCIA DA AMOSTRAGEM

Foram realizadas duas campanhas amostrais em 2010 e uma em 2011, apresentadas na Tabela 5. As coletas caracterizaram o inverno com baixa temporada no mês de julho (C1), início de temporada de verão no mês de dezembro (C2) e alta temporada no período de carnaval, em março (C3).

TABELA 5- DATAS DE COLETA REALIZADAS NO LITORAL PARANANENSE

Coleta	Data	Especificações
C1	26- 28/Jun/2010	Inverno/ Baixa temporada
C2	12- 13/Dez/2010	Verão/ Início de temporada
C3	06- 07/Mar/2011	Verão /Alta temporada

FONTE: O Autor (2012)

A)



B)



C)



D)



E)



F)



FIGURA 5- LOCAIS DE AMOSTRAGEM. A) P7- CANAL COTINGA; B) P8- PORTO DE PARANAGUÁ; C) P9- ACIDENTE VICUÑA; D) P10- PONTA DAS OSTRAS; E) P11- CENTRO DE GUARAQUEÇABA; F) P12- ILHA DA BANANA. FONTE: O Autor (2012)

3.4 PREPARO E COLETA DE AMOSTRAS

As amostras de águas superficiais foram coletadas utilizando garrafa de *Van Dorn* e armazenadas em frascos de politereftalato de etileno conservadas a frio até a chegada ao Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental –LEAQUA– da UTFPR, onde foram armazenadas a 4°C até o momento das análises.

As amostras de sedimento foram coletadas com auxílio de draga do tipo *Petersen* e condicionadas em frascos de alumínio. Em campo, as amostras foram armazenadas em caixas térmicas com gelo e congeladas em laboratório até posterior análise.

Todas as amostras foram analisadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), do Departamento de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Com a finalidade de remover contaminantes, todos os materiais de coleta e vidraria utilizadas para as análises físicas e químicas da água foram previamente lavados. Foram imersos em solução a 5% de ácido clorídrico (v/v), por 24 horas, em seguida, lavados abundantemente com água deionizada e secos em temperatura ambiente.

3.5 ANÁLISE DA ÁGUA

Em campo, foram medidos o pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez e condutividade com auxílio da sonda multiparâmetros Hanna HI9828/4.

As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas. As filtrações foram realizadas utilizando-se membranas *Millipore* de éster de celulose, 0,45 µm.

A concentração do fósforo total (mg.L⁻¹) foi determinada após a digestão em autoclave com persulfato de potássio aplicando o método espectrofotométrico da reação com molibdato/ácido ascórbico. O ortofosfato foi determinado na amostra filtrada e após reação com molibdato/ácido ascórbico, de acordo com método descrito no *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 1998).

As formas de nitrogênio foram analisadas através do método espectrofotométrico em amostras filtradas. A concentração do nitrogênio amoniacal

(mg.L⁻¹) foi determinada pelo método colorimétrico do nitroprussiato/fenol. O nitrito (mg.L⁻¹) foi determinado por sulfanilamida/N-naftil. O nitrato (mg.L⁻¹) foi reduzido a nitrito, através da coluna de cádmio, e determinado pelo método colorimétrico do sulfanilamida/N-naftil (APHA, 1998). O nitrogênio total (mg.L⁻¹) foi determinado após digestão da amostra em autoclave, com persulfato de potássio, oxidando todo o nitrogênio a nitrato, que foi reduzido a nitrito pela coluna de cádmio e determinado pelo método da sulfanilamida/N-naftil. O nitrogênio orgânico dissolvido foi estimado através da subtração entre a concentração do nitrogênio total e do inorgânico (N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato) (APHA, 1998).

A determinação do COD foi determinada empregando o equipamento HiPerTOC (Thermo Scientific) com detector de infravermelho não dispersivo de 15 polegadas em amostras acidificadas com ácido nítrico. A determinação do carbono total foi realizada pelo método da combustão em alta temperatura (1000°C), o volume analisado foi de 2 mL e o fluxo de Oxigênio (99,99%; White Martins®) de 10 mL/min durante a combustão e 500 mL/min durante as demais etapas. A determinação da concentração do carbono orgânico dissolvido foi realizada pela subtração da fração inorgânica da fração total.

Para caracterizar as principais fontes de matéria orgânica no ambiente em estudo, foram utilizadas análises dos espectros de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e emissões de fluorescência, assim diferenciar as fontes de origem alóctone e autóctone bem como a predominância de ácidos húmicos ou fúlvicos nas amostras.

As análises de UV-Vis foram realizadas utilizando a faixa de 200nm a 800 nm com o espectrofotômetro Cary 50 Bio, da Varian. As análises foram realizadas utilizando-se de cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura (Milli-Q) como branco.

A Fluorescência Molecular foi determinada no equipamento Cary Eclipse, da marca Varian. Foram obtidos os espectros de emissão, com excitação em 314 nm e 370 nm. Os espectros das matrizes de excitação-emissão (MEE) foram realizadas nos comprimentos de onda de 250 a 600 nm para excitação e de 250 a 700 nm para emissão e as determinações do espectro de água ultrapura foram realizadas para um controle do sinal analítico. Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se 840 nm.min⁻¹, fenda de 5 nm, lâmpada de arco de xenônio de 45W, fotomultiplicadora ajustada a 900V, cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura (Milli-Q) como branco.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para um maior entendimento das características físicas e químicas da coluna d'água, foram utilizadas algumas análises estatísticas utilizando o programa *Statistica 7*. Empregou-se a correlação matricial de Pearson, a um intervalo de confiança de 95%, em que as variáveis dependentes foram os parâmetros de qualidade da água divididos em ambientes lóticos e ambientes salinos. E para verificar a similaridades entre os pontos e as coletas em estudos, resumir a dimensionalidade dos dados e ordenar os resultados, foi utilizada técnica exploratória multivariada através do fator de análise entre os parâmetros limnológicos e espectrofotométricos. Os parâmetros considerados para a análise multivariada foram: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, carbono orgânico dissolvido, N-amoniacal, nitrogênio total, fósforo total, ortofosfato, sólidos dissolvidos totais, absorvância (254, 285 e 465 nm) e FR.

3.7 ANÁLISE NO SEDIMENTO

Para a análise dos sedimentos todas as vidrarias utilizadas foram imersas em solução de 5% (v/v) de Extran neutro (Merck), por 24 horas, e sonicadas (42 kHz; Cristófoli) por um período mínimo de 180s. Logo após serem lavadas abundantemente com água deionizada foram secas em estufa á 300°C (exceto vidrarias volumétricas). No momento de uso foram lavadas com hexano, a fim de eliminar compostos orgânicos.

As amostras receberam tratamento prévio de remoção de umidade, utilizando-se o Liofilizador L101 Liotop, operando em temperatura de -40°C e pressão de sucção normal de 0,7 bar.

3.7.1 Extração dos Hidrocarbonetos

Para a extração dos hidrocarbonetos do sedimento foi utilizado o método com ultra-som seguido de eluição, conforme apresentado por MATER *et al.* (2004).

No procedimento, utiliza-se 20 g de sedimento seco. Os hidrocarbonetos foram obtidos com três extrações sucessivas dos sedimentos: 1) 40 mL de Hexano; 2) mistura de hexano e diclometano (1:1 v, 40mL); e 3) 40 mL de diclometano, passando por ultra-som (42 kHz; Cristófoli) por 20 minutos cada extração. Assim os

extratos foram combinados, filtrados, evaporados no rotaevaporador da Tecnal TE-211. Logo após, foram redissolvidos em 3mL de hexano.

Essa fração foi transferida a uma coluna cromatográfica preparada com 1g de sulfato de sódio, 2g de alumina e 2g de sílica gel ativada (1 hora em mufla a 300°C), condicionada com 20 ml de hexano. Para a determinação dos *n*-alcanos a coluna foi eluída com 20 mL de Hexano e para obtenção de HPAs a coluna foi eluída com 20 mL de diclorometano. Essas frações foram rota-evaporadas e avolumadas a 1 mL com Hexano, armazenada em vials em -18°C até análise cromatográfica. O esquema simplificado da extração dos hidrocarbonetos está disposto na Figura 6.

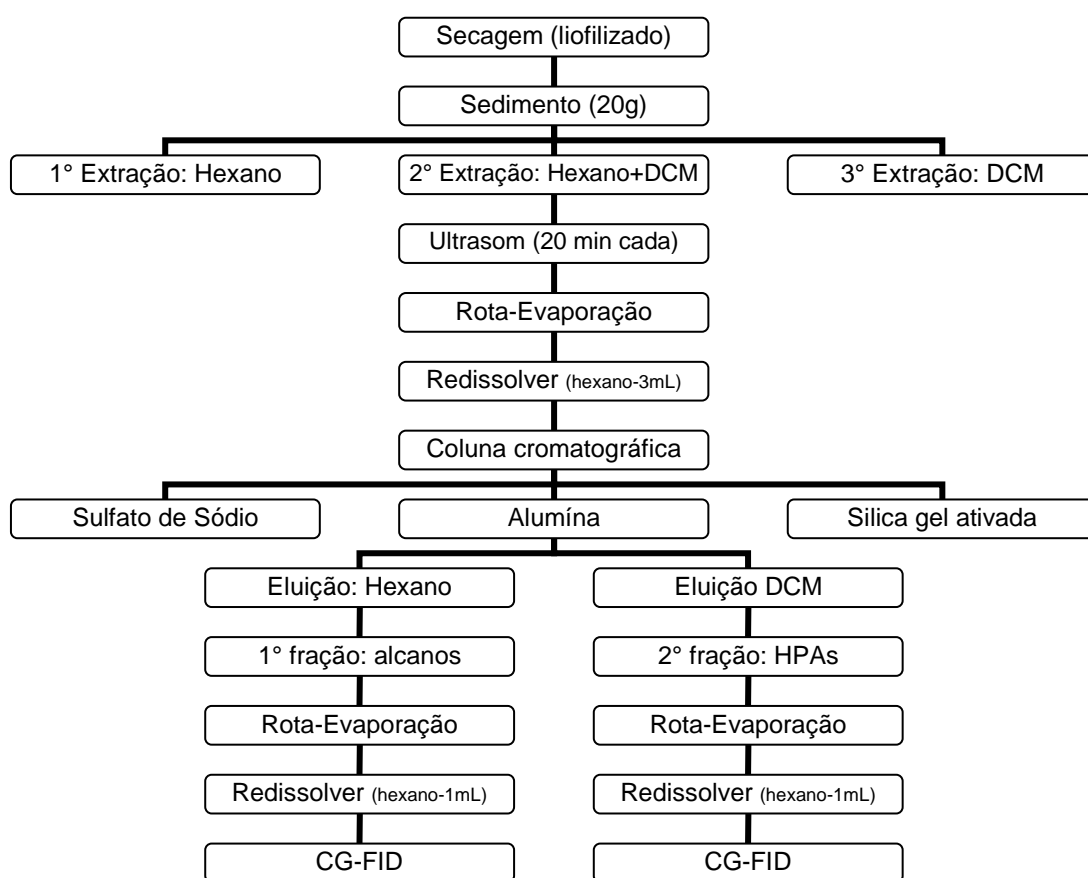


FIGURA 6- ESQUEMA DA EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

FONTE: O Autor (2012)

3.7.2 Análise Instrumental

A identificação dos compostos foi realizada com cromatografia gasosa equipado com detector de ionização de chama (FID) no equipamento Varian Spacial CG-450, com coluna capilar modelo HP-5Ms (50m x 0.25mm x 0.25 µm). O gás de arraste utilizado foi o Hidrogênio a um fluxo constante de 1 mL/min.

Para a análise dos *n*-alcanos no CG-FID a temperatura inicial do forno foi igual a 60°C com elevação de 15°C/min até 310°C, permanecendo nesta temperatura até o tempo total de análises (60,67 min). A temperatura do injetor foi ajustada a 270°C com injeções de 2 µL da amostra e a temperatura do detector FID a uma temperatura de 320°C.

Para a quantificação foi utilizada uma curva de calibração externa com concentrações de 0,25; 0,50; 1,00; 5,00; 10,00 e 20,00 µg/mL preparada a partir de uma solução de hidrocarbonetos alifáticos saturados com cadeia de 8 a 40 carbonos (Supelco- SigmaAldrich Co.).

TABELA 6- CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE *n*-ALCANOS E HPAs UTILIZANDO CG-FID

	<i>n</i> - Alcanos	HPAs
Temperatura do injetor	270°C	280°
Temperatura do detector	320°C	330°C
Volume das amotras	2 µL	2 µL
Coluna	HP-5Ms (50m x 0.25mm x 0.25 µm)	HP-5Ms (50m x 0.25mm x 0.25 µm)
Tempo de corrida	60,67 min	44 min
Rampa de Temperatura	Temperatura inicial de 60°C com uma elevação de 15 °C /min até 310°C.	Temperatura inicial de 60°C por 1 min. com uma elevação de 20 °C /min até 120°C permanecendo 1 min. em 120°C, elevação de 10°C/minuto até 200°C e então uma elevação de 5°C/minuto até 300°C
Fluxo de gases	1 mL/minuto	1 mL/minuto
Gás de arraste	Hidrogênio	Hidrogênio

FONTE: O Autor (2012)

Para a análise dos HPAs a temperatura inicial do forno foi de 60°C durante 1 min, após, uma elevação de 20 °C/min até 120 °C permanecendo por 1 min, seguido

de uma elevação de 10°C/minuto até 200°C e então uma elevação de 5°C/minuto até 300°C permanecendo em 300°C por 11 min, totalizando 40 min de análise. A temperatura do injetor foi ajustada a 280°C e a injeção foi realizada com 2 µL da amostra e a temperatura do detector ajustado a 330°C.

Para a quantificação foi utilizada uma curva de calibração externa com concentrações de 0,01; 0,10; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 5,00 e 10,00 µg/mL preparada a partir de uma solução de 16 HPAs prioritários segunda USEPA (Supelco-SigmaAldrich Co.). As condições cromatográficas estão resumidas na Tabela 6.

4. RESULTADOS E DICUSSÕES

4.1 QUALIDADE DA ÁGUA POR MEIO DE ALGUNS PARÂMETROS ABIÓTICOS

A temperatura nas coletas apresentou variação de acordo com a sazonalidade (verão e inverno). Na primeira coleta realizada no período de inverno, foram obtidos valores mínimos de 19,6°C, na coleta 1, e máximo de 29,7°C, na coleta 3. O pH não apresentou grandes variações entre as coletas, sendo que foram obtidos valores entre 6,78 e 8,32, na coleta 1; 6,83 e 8,86, na coleta 2 e 6,59 e 8,46, na coleta 3.

As menores concentrações de oxigênio dissolvido (OD) (Figura 7 A) foram determinadas nas amostras de rio das principais praias da região com maior densidade demográfica, ou seja, com maior concentração urbana: Ponte Amarela em Pontal do Paraná (mínimo de 4,11 mg.L⁻¹, coleta 3); Praia de Leste (mínimo 0,18 mg.L⁻¹, coleta 2); Matinhos (mínimo 2,54 mg.L⁻¹, coleta 3) e Caiobá (mínimo 0,15mg.L⁻¹, coleta 3). A coleta 3 apresentou os menores valores, período de veraneio, quando há o aumento na população, assim, provavelmente, ocorreu o acréscimo de esgotos nestes ambientes, diminuindo o OD. Os demais resultados obtidos para as amostras de água das três coletas, nos doze pontos de estudo, são apresentados na Tabela 7 e Tabela 8.

Em Ipanema e Praia de Leste, os baixos valores de concentração de OD determinados podem ser decorrentes da grande presença de macrófitas aquáticas que sua decomposição consome oxigênio dissolvido do meio. Estas macrófitas são oriundas da eutrofização do meio ocasionada pela entrada de nutrientes provenientes de esgotos domésticos. No Rio Saí (mínimo 1,13 mg.L⁻¹, coleta 3) a baixa concentração de OD é atribuída à influência do mangue que fornece grande quantidade de matéria orgânica que, na sua decomposição consome o OD.

Nas amostras em alto mar, Figura 7 B, as concentrações de OD foram maiores e sua variação pode ser devida à sazonalidade no ambiente, onde a solubilidade do OD varia com a temperatura e salinidade do meio. No Porto de Paranaguá as concentrações variaram entre 4,88 e 6,45 mg.L⁻¹, no ponto Vicuña entre 4,9 e 7,15 mg.L⁻¹; na Ponta das Ostras entre 5,42 e 7,54 mg.L⁻¹, no Centro de Guaraqueçaba entre 4,16 e 5,51 mg.L⁻¹ e na Ilha da Banana entre 6,35 e 8,51mg.L⁻¹.

TABELA 7- VALORES MEDIOS DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIO

Parâmetro	Coleta	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
OD	1	4,05	6,75	0,85	1,12	4,56	2,72	5,75
	2	4,37	4,36	5,8	0,18	4,29	4,14	4,76
	3	1,13	4,11	3,28	0,7	2,54	0,15	6,74
COD	1	4,090	2,065	17,74	11,78	7,780	15,43	0,470
	2	1,459	2,009	0,878	3,256	1,222	1,100	1,340
	3	5,289	2,143	14,84	22,36	7,525	12,65	2,171
P-P _{total}	1	0,074±0,00	0,145±0,018	0,868±0,004	0,442±0,039	0,310±0,028	0,486±0,018	0,061±0,011
	2	0,034±0,002	0,032±0,04	0,018±0,001	0,041±0,003	0,047±0,003	0,039±0,001	0,046±0,017
	3	0,144±0,0367	0,116±0,017	0,096±0,005	0,340±0,009	0,234±0,068	0,347±0,010	0,162±0,026
P-PO ₄ ⁻³	1	0,04±0,006	0,047±0,003	0,051±0,005	0,025±0,004	0,055±0,022	0,051±0,006	0,043±0,002
	2	0,015±0,013	0,069±0,003	0,136±0,004	0,282±0,003	0,127±0,021	0,083±0,005	0,276±0,003
	3	0,075±0,005	0,042±0,006	0,056±0,006	0,168±0,007	0,069±0,016	0,138±0,021	0,153±0,029
N-NH ₃	1	0,526±0,039	0,092±0,0	5,464±0,619	3,857±0,230	1,414±0,001	4,887±0,057	ND
	2	0,028±0,012	0,132±0,012	0,156±0,009	1,204±0,049	0,220±0,001	0,217±0,012	0,172±0,00
	3	0,293±0,008	0,142±0,015	0,070±0,036	1,616±0,072	0,710±0,001	2,060±0,056	0,111±0,008
N-NO ₃ ⁻	1	ND	ND	ND	ND	0,224±0,001	0,271±0,007	0,252±0,008
	2	0,009±0,001	0,040±0,003	0,081±0,009	0,061±0,002	0,211±0,009	0,129±0,017	0,704±0,924
	3	-	-	-	-	-	-	-
N-N _{Total}	1	0,374±0,0566	0,093±0,0	5,959±0,522	4,380±0,160	1,688±0,067	5,183±0,057	0,377±0,039
	2	1,243±0,014	5,372±0,001	7,974±0,00	8,615±0,230	7,458±0,000	26,997±0,474	9,087±0,007
	3	14,27±2,665	6,351±1,272	13,51±0,563	15,07±1,545	11,65±3,506	7,90±0,696	9,24±1,005

FONTE: O Autor (2012)

NOTA: ND- valores não detectáveis pela metodologia. P1: Rio Saí; P2: Ponte Amarela; P3: Ipanema; P4: Praia de Leste; P5: Matinhos; P6: Caiobá; P7: Cotinga; P8.

TABELA 8- VALORES MEDIOS DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA OCEÂNICAS

Parâmetro	Coleta	P8	P9	P10	P11	P12
OD	1	6,45	6,56	6,77	5,41	7,2
	2	5,37	4,9	5,42	5,51	6,35
	3	4,88	7,15	7,54	4,16	8,51
COD	1	1,045	0,505	0,355	0,250	1,025
	2	1,257	1,278	1,265	0,974	1,291
	3	1,291	1,272	0,868	0,373	1,746
P-P _{total}	1	0,069±0,011	0,084±0,005	0,052±0,013	0,084±0,005	0,052±0,013
	2	0,025±0,010	0,006±0,004	0,017±0,001	0,034±0,002	0,028±0,003
	3	0,263±0,089	0,158±0,025	0,119±0,035	0,125±0,011	0,085±0,002
P-PO ₄ ⁻³	1	0,040±0,003	0,045±0,007	0,050±0,008	0,045±0,007	0,050±0,008
	2	0,032±0,007	0,069±0,034	0,010±0,002	0,052±0,016	0,017±0,001
	3	0,161±0,043	0,103±0,029	0,096±0,014	0,150±0,018	0,094±0,042
N-NH ₃	1	ND	0,239±0,013	ND	ND	ND
	2	0,042±0,008	0,036±0,010	0,010±0,006	0,065±0,014	0,020±0,010
	3	0,183±0,013	0,134±0,004	0,025±0,012	0,038±0,004	0,020±0,005
N-NO ₃ ⁻	1	0,057±0,00	0,027±0,00	ND	ND	ND
	2	0,061±0,006	0,043±0,008	0,039±0,003	0,156±0,021	0,002±0,004
	3	-	-	-	-	-
N-N _{Total}	1	0,226±0,033	0,455±0,51	0,311±0,026	0,004±0,001	0,023±0,023
	2	2,631±0,0314	2,144±0,015	2,827±0,560	4,812±0,035	19,198±2,024
	3	12,77±1,734	4,97±0,776	1,32±0,122	10,97±0,834	29,89±0,345

FONTE: O Autor (2012)

NOTA: ND- valores não detectáveis pela metodologia. P8: Porto; P9: Vicunha; P10: Ponta das Ostras; P11: Centro de Guaraqueçaba; P12: Ilha da Banana.

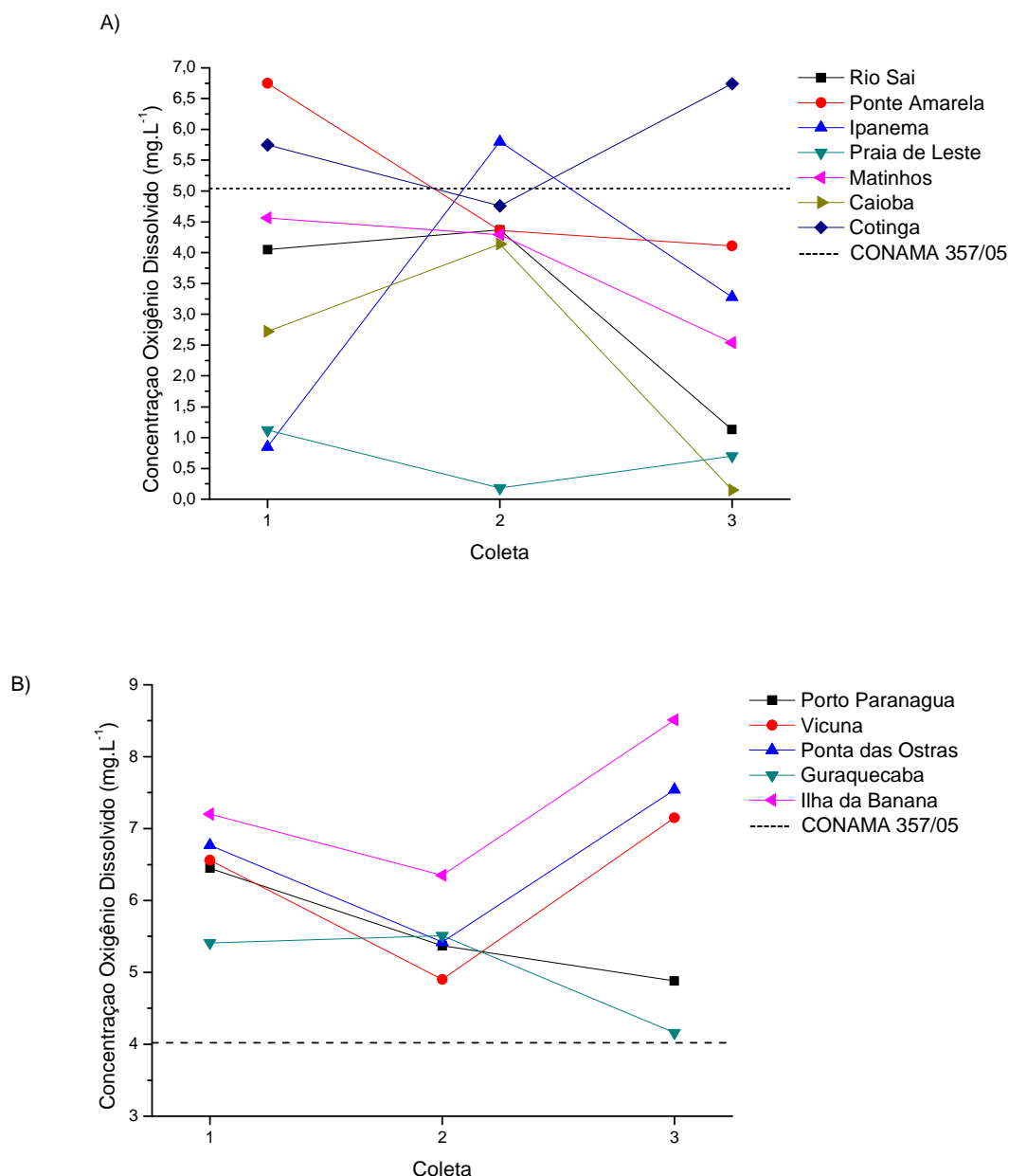


FIGURA 7- CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO.

A resolução nº357 de 2005 do código nacional do meio ambiente (BRASIL, 2005), estabelece classes de qualidade de água com base nos usos preponderantes de acordo com os diversos corpos hídricos, e determina quais os limites máximos dos parâmetros físicos, químicos e microbiológico presentes na água. Assim para ambientes classe 2, os níveis de OD permitido na legislação é maior ou igual a 5 mg.L^{-1} para água doces (enquadram-se os pontos P1 ao P7) e maior ou igual a 4

mg.L⁻¹ para águas oceânicas (enquadram-se os pontos P8 ao P12). Os pontos P1 ao P7 (águas doces) encontram-se, na maioria das amostras, abaixo dos valores permitido pela legislação, apenas as amostras de águas oceânicas (P8 ao P12) estão de acordo com a norma.

Para as concentrações de N-amoniacoal (N-NH₃), as maiores concentrações ocorreram nas amostras coletadas nos rios próximos as praias (Figura 8A), destacando-se os pontos Ipanema (5,5 mg. L⁻¹) Praia de Leste (3,9 mg. L⁻¹), Matinhos (1,4 mg. L⁻¹) e Caiobá (4,9 mg.L⁻¹).

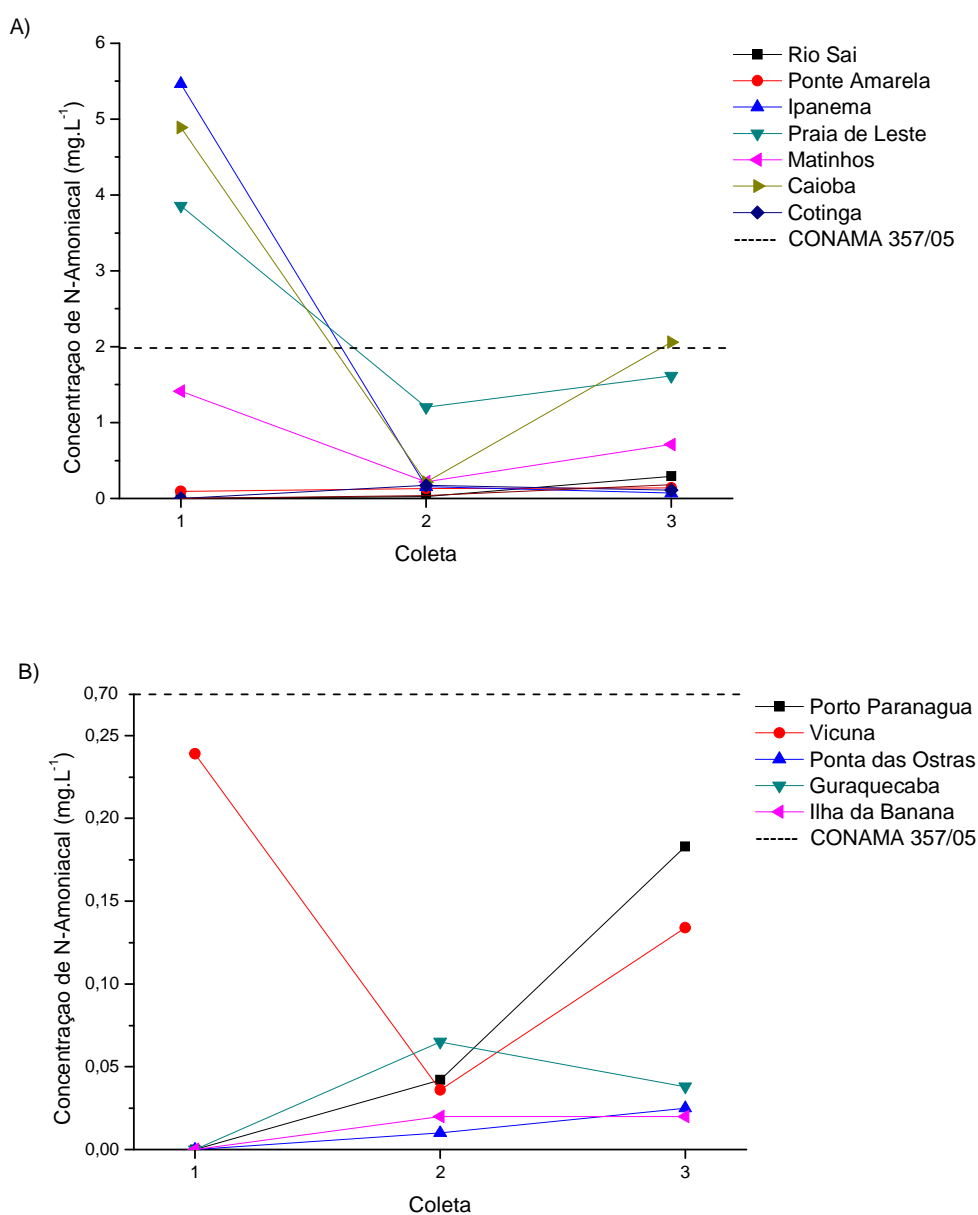


FIGURA 8- CONCENTRAÇÕES DE N-AMONÍACAL NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO

A variação do nitrogênio amoniacal (N-amoniacal) dos demais pontos está representada na Figura 8B e variaram entre valores não detectáveis a $0,24 \text{ mg.L}^{-1}$ no ponto P9 (Vicunha, segunda coleta).

Em comparação ao CONAMA 357 (BRASIL, 2005), apenas os pontos P3, P4 e P6 excederam as concentrações especificadas pela legislação ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$, para $7,5 < \text{pH} < 8$, em águas doces e $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$ para águas oceânicas).

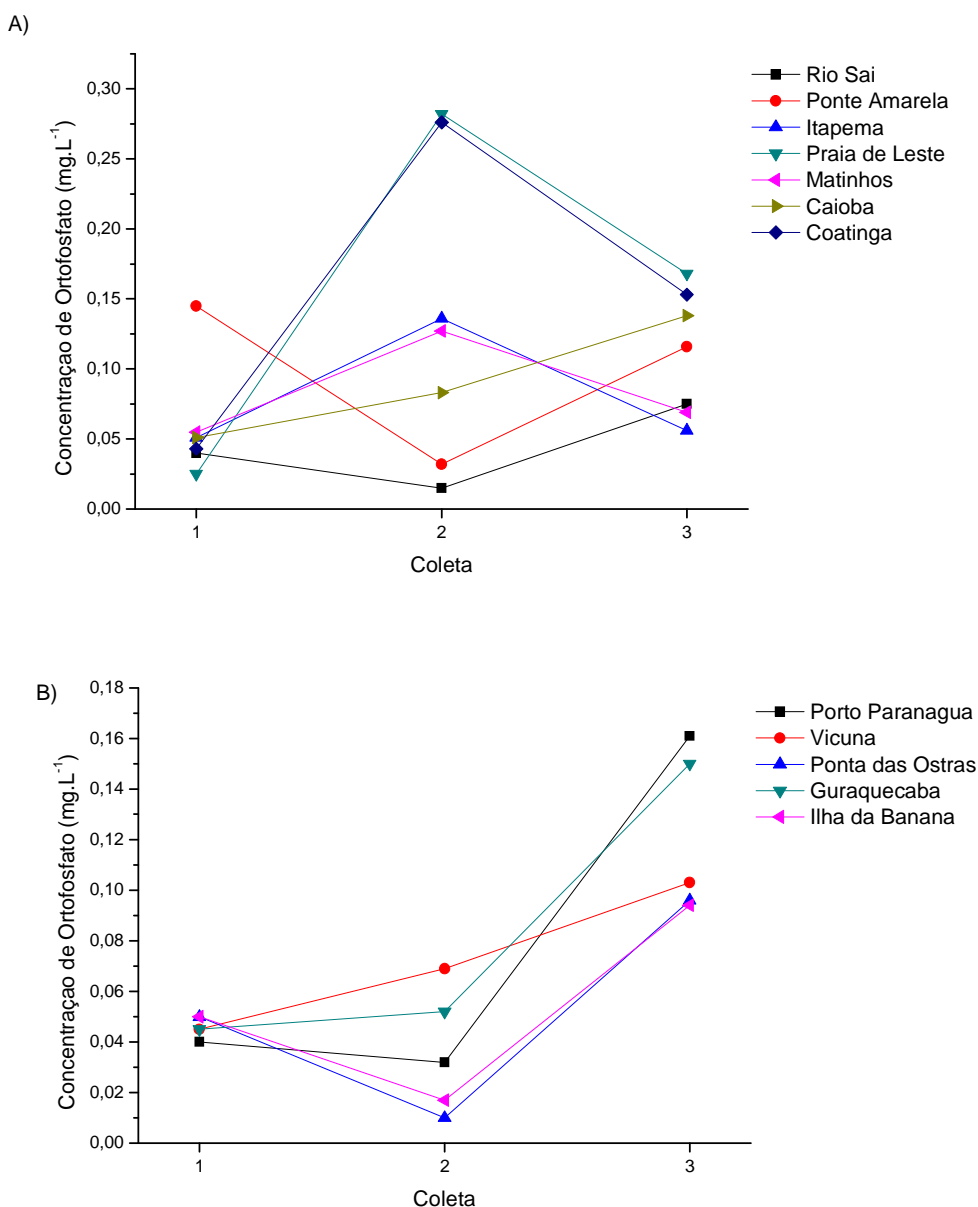


FIGURA 9- CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO

Em relação ao ortofosfato, foi observado, na terceira coleta, as maiores concentrações nos rios, atingindo valores de $0,168 \text{ mg.L}^{-1}$, na Praia de Leste e de

0,116 mg.L⁻¹, no rio sob a Ponte Amarela, em Pontal do Paraná. A elevação da concentração nos pontos P3 (Ipanema), P4 (Praia de Leste), P5 (Matinhos) e P7 (Cotinga), na coleta 2, em relação às demais coletas, pode ser explicada pelo período de pós-chuva, o que pode caracterizar a lavagem das galerias de despejos de esgoto doméstico ou carreamento do fósforo dos manguezais e das margens dos rios aos corpos aquáticos.

Em comparação aos rios próximos à Região Metropolitana de Curitiba que apresentaram alta conurbação, os ambientes no litoral paranaense encontram-se melhor conservados. O rio Iguaçu, próximo a foz do rio Atuba e Iraí, apresenta concentrações de 1 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻ e 10,26 mg.L⁻¹ de NH₃, já o rio Pequeno, que recebe menor influência antrópica de esgoto, apresenta valores médios de 0,15 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻ e 0,62 mg.L⁻¹ de NH₃ (IDE *et al.*, 2011).

Nas amostras de águas oceânicas (Figura 9B), na coleta 2, foram observados menores valores de ortofosfato, como no Porto de Paranaguá (P8), Ponta das Ostras (P10) e Ilha da Banana (P12) em relação a outras coletas, os baixos valores podem ser atribuídos à diluição deste nutriente.

Os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) variaram de 0,47 a 17,74mg. L⁻¹ na coleta 1, de 0,878 a 2,01 mg. L⁻¹ na coleta 2 e de 0,37 a 14,84 mg.L⁻¹ na coleta 3. A variação é apresentada na Figura 10, que apresenta as concentrações de COD ao longo dos pontos estudados nas três coletas realizadas. Nos ambientes lóticos (Figura 10 A), as baixas concentrações na coleta 2 podem ser explicadas pelo intenso período de chuvas que antecedeu a coleta, assim, diluindo o COD no ambiente, ao contrário da coleta 3, em que foi apresentado um aumento na concentração de COD em relação às outras coletas. Esse fato pode ser explicado pelo maior aporte de substâncias alóctones advindas de efluentes, principalmente domésticos, o que está de acordo com as altas concentrações de amônia e baixos valores de OD.

Ferramentas estatísticas, como a correlação de Pearson, Tabela 9, auxiliam a determinar a origem do COD de ambientes lóticos, pois este está correlacionado negativamente com o OD ($r = -0,78$; $p < 0,01$), significando que são inversamente proporcionais, ao contrário da forte relação do COD com o fósforo total ($r = 0,96$; $p < 0,01$) e ao nitrogênio amoniacal ($r = 0,98$; $p < 0,01$), caracterizando o aumento do COD, provavelmente devido ao efluente doméstico que é maior no período de alta temporada, já que a carga doméstica vem com altas concentrações de nutrientes e

matéria orgânica lábil, que ao ser decomposta provocam a diminuição do OD. Este mesmo efeito já não foi observado nos ambientes marinhos (Tabela 10).

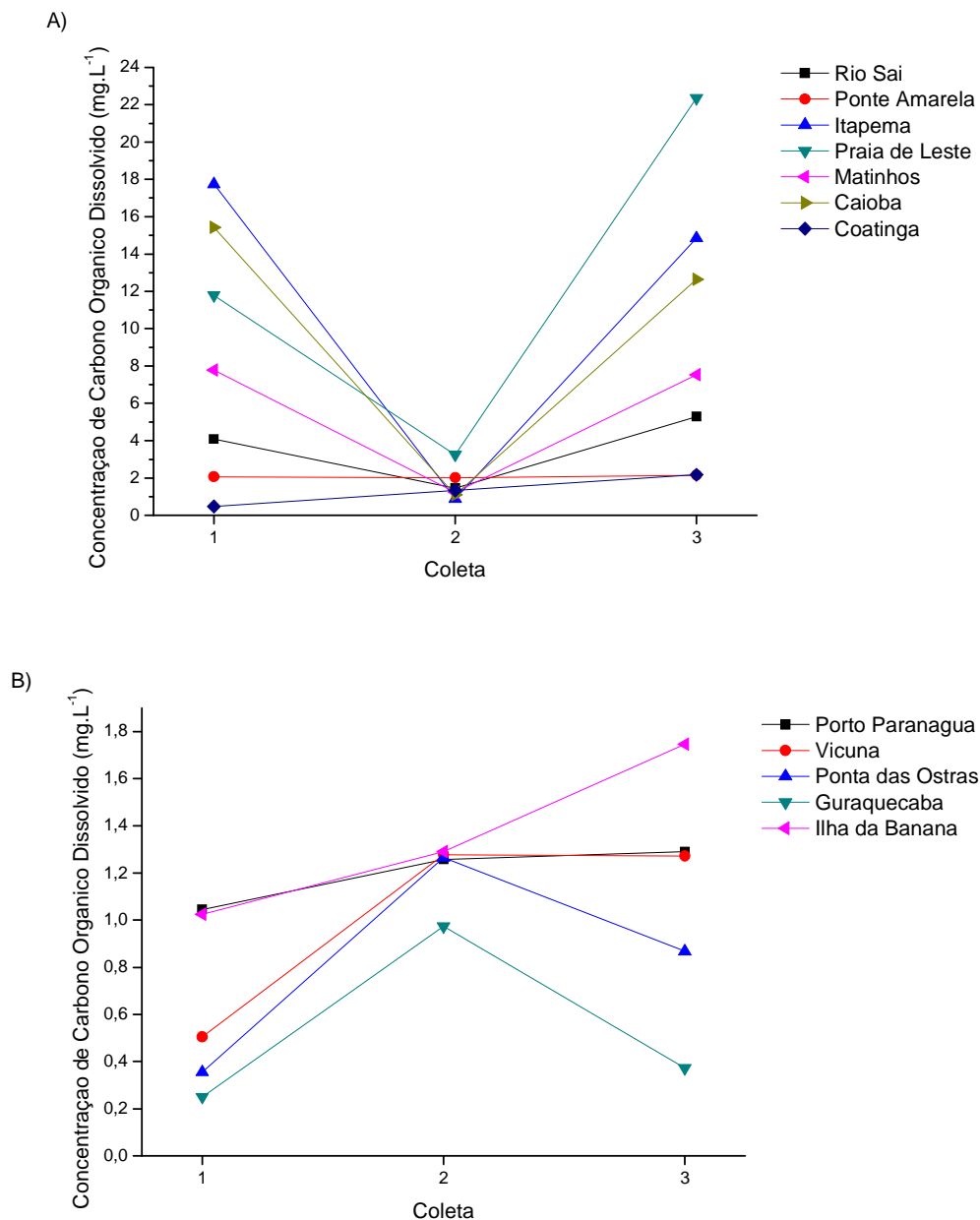


FIGURA 10- CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS (A) E EM ÁGUAS OCEÂNICAS (B), NAS TRÊS COLETAS DE ESTUDO

Nas amostras águas oceânicas (Figura 10B), ocorreu um aumento do COD na coleta 2, neste caso pode estar sendo disposto ao meio pelo carreamento de MOD dos ambientes terrestre para o marinho.

TABELA 9- CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS DETERMINADOS NOS RIOS DA REGIÃO ESTUDADA

	pH	OD	SDT	COD	P _{total}	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃	NO ₃ ⁻	N _{total}
pH	1,00	0,67*	0,14	-0,53*	-0,42*	0,31	-0,12	-0,49*	-0,21	0,13
OD		1,00	0,17	-0,81*	-0,78*	0,37	0,24	-0,84*	0,06	-0,06
SDT			1,00	-0,38*	-0,35*	0,05	0,12	-0,35*	-0,02	0,80*
COD				1,00	0,96*	-0,42	-0,27	0,98*	0,11	-0,19
P_{total}					1,00	-0,40*	-0,33*	0,94*	0,00	-0,16
PO₄³⁻						1,00	0,71*	-0,37*	0,34	0,36*
NO₂⁻							1,00	-0,26	0,78*	0,38*
NH₃								1,00	0,11	-0,11*
NO₃⁻									1,00	0,23
N_{total}										1,00

FONTE: O Autor (2012)

Nota: pH= potencial hidrogeniônico; OD = oxigênio dissolvido; SDT= sólidos dissolvidos totais; COD= carbono orgânico dissolvido; P_{total}= Fósforo total; PO₄³⁻= Ortofosfato; NO₂⁻= Nitrito; NH₃ = Nitrogênio amoniacal; NO₃⁻= Nitrato; N_{total}= nitrogênio total. (*) indica r significativo ao nível p<0,05.

A correlação de Pearson (Tabela 10) para águas oceânicas não mostra forte correlação entre COD, fósforo total e nitrogênio amoniacal, assim não é possível afirmar que a fontes do COD seja por aporte de efluentes domésticos, os quais contribuem com este meio. Outro aspecto que se deve considerar é o fato da diluição do meio.

TABELA 10- CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE ALGUNS PARÂMETROS DETERMINADOS NOS PONTOS EM ÁGUAS OCEÂNICAS DA REGIÃO ESTUDADA

	pH	OD	SDT	COD	P _{total}	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃	NO ₃ ⁻	N _{total}
pH	1,00	0,43*	0,35	-0,22	0,35	-0,10	-0,42*	-0,48*	-0,79*	-0,04
OD		1,00	0,38*	-0,30	0,48*	-0,03	0,04	0,09	-0,44*	0,00
SDT			1,00	0,39*	-0,27	-0,11	0,08	0,01	-0,60*	0,17
COD				1,00	-0,82*	-0,27	-0,33	-0,22	0,30	0,46*
P_{total}					1,00	0,16	0,25	0,34	-0,30	-0,37*
PO₄³⁻						1,00	0,12	0,11*	0,16	-0,43*
NO₂⁻							1,00	0,76	0,07	-0,40*
NH₃								1,00	0,17	-0,10
NO₃⁻									1,00	-0,02
N_{total}										1,00

FONTE: O Autor (2012)

Nota: pH= potencial hidrogeniônico; OD = oxigênio dissolvido; SDT= sólidos dissolvidos totais; COD= carbono orgânico dissolvido; P_{total}= Fósforo total; PO₄³⁻= Ortofosfato; NO₂⁻= Nitrito; NH₃ = Nitrogênio amoniacal; NO₃⁻= Nitrato; N_{total}= nitrogênio total. (*) indica r significativo ao nível p<0,05.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA ORGÂNICA (MO)

A análise dos dados espectrais obtidos pela MEE utilizando a localização de picos pode ser realizada através de dois tipos de gráficos: gráficos de superfície e gráficos de contorno. Gráficos de superfície possibilitam uma melhor visualização das intensidades de fluorescência enquanto que gráficos de contorno possibilitam a observação mais exata dos posicionamentos dos picos de fluorescência.

Ao analisar a Figura 11, representando o espectro de contorno do Rio Saí durante a terceira coleta, foi possível observar a existência de uma maior intensidade do Pico C (EX/EM 350/ 450) e Pico A (EX/EM 250/450), ambos podendo caracterizar a presença de substâncias húmicas provenientes de ambientes terrestres. As características da MOD do rio Saí podem estar relacionadas ao fato deste rio drenar uma grande área na região que passa por manguezais, carreando material húmico nas suas águas até o mar. As demais coletas neste ponto de estudo comportaram-se da mesma maneira, apresentando Picos A e C.

Esse padrão também foi encontrado nas amostras do rio sob a Ponte Amarela (Figura 12), apresentando os picos denominados por Coble (1996), A em EX/EM 240/450 e C em EX/EM 340/ 440, sugerindo que a principal fonte de carbono nesse ambiente é alóctone pedogênica influenciada pela região de mangue no ponto de coleta.

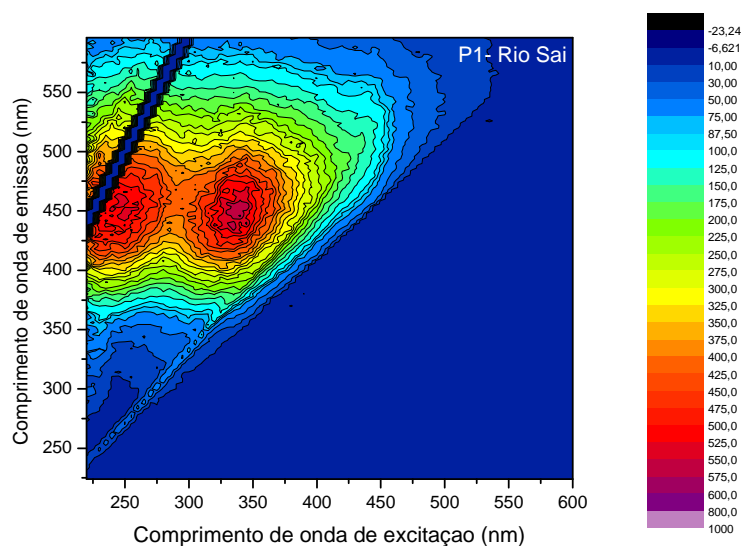


FIGURA 11- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P1-RIO SAÍ, NA COLETA 3

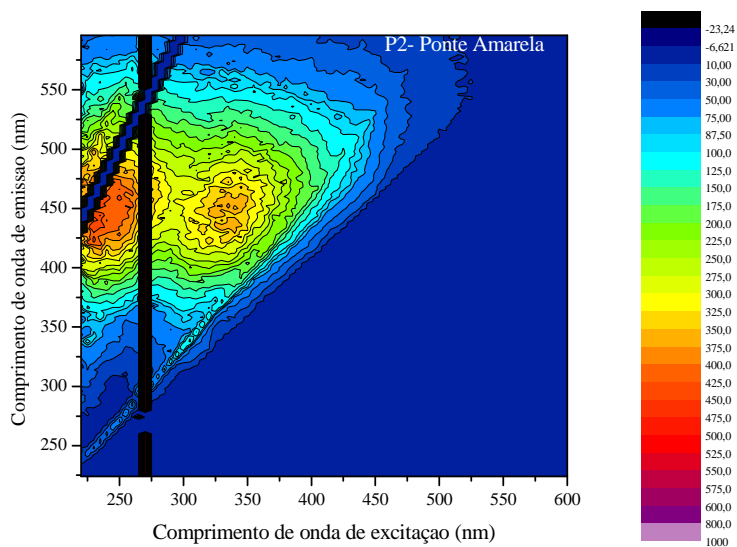


FIGURA 12- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P2- PONTE AMARELA, NA COLETA 3

Na Figura 13, amostra do ponto P3 na coleta C3, foi possível observar a presença de três regiões característica de fluorescência: o pico A (EX/EM 240/435), o Pico C (EX/EM 330/435) e uma região de menor intensidade associada aos picos semelhantes a proteínas B e T (EX/EM 275/350). Na análise do pico C, é possível observar um leve deslocamento do mesmo para a região azul do espectro, ou seja, deslocado para menores comprimentos de onda, em relação às amostras do Rio Saí. Isso sugere que neste ambiente o deslocamento pode ser originário da presença de moléculas com um menor peso molecular e menor conteúdo aromático (MATTHEWS *et al.*, 1996), ou seja, com um menor grau de humificação. Já os picos semelhante a proteína que apresentam emissão próximo a 350 nm, podem estar relacionados a dois fatores: 1) compostos de estrutura muito mais simples e mais lábeis, podendo ser proveniente da produtividade primária, como fitoplâncton ou 2) originários de compostos lábeis existentes nas águas residuárias domésticas e clandestinas, característica da ocupação demasiada da região do balneário e a baixa conexão dos esgotos domésticos nas redes de esgotos, ou região sem sistema de coleta de esgotos. Nas demais coletas, este mesmo padrão estava presente.

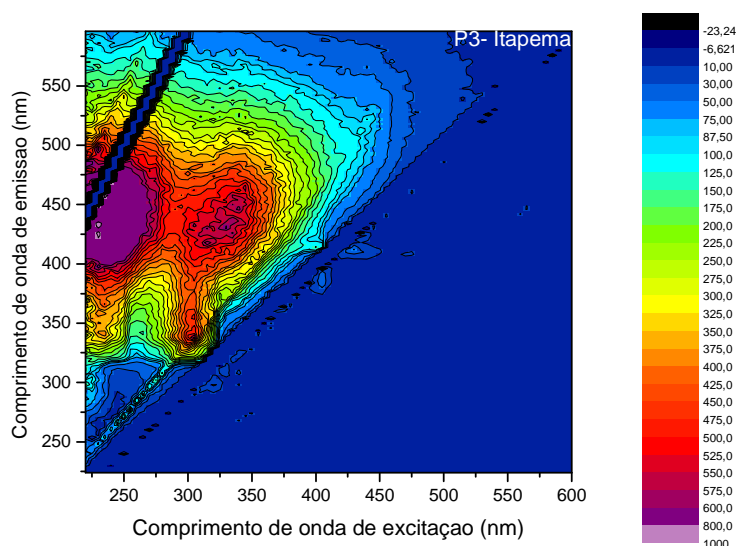


FIGURA 13- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P3- IPANEMA, NA COLETA 3

Nas amostras de Praia de Leste (Figura 14), Matinhos (Figura 15), Cotinga (Figura 16) e Caiobá (Figura 17A) também foram possíveis observar as três regiões de fluorescência, o Pico A e C e uma região semelhante aos picos B e T. Nestes

ambientes também foi observado o deslocamento do Pico C para região azul do espectro, que pode ser atribuído aos mesmos fatores das amostras de Ipanema. Porém as amostras em Matinhos (Figura 15) e Cotinga (Figura 16) apresentaram menores intensidades de fluorescência, assim indicando menores concentrações de MOD que os outros rios estudados.

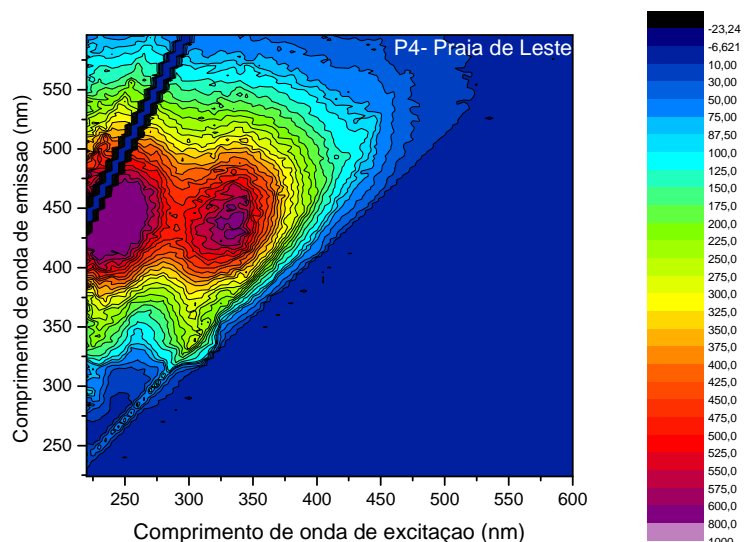


FIGURA 14- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P4- PRAIA DE LESTE, NA COLETA 3

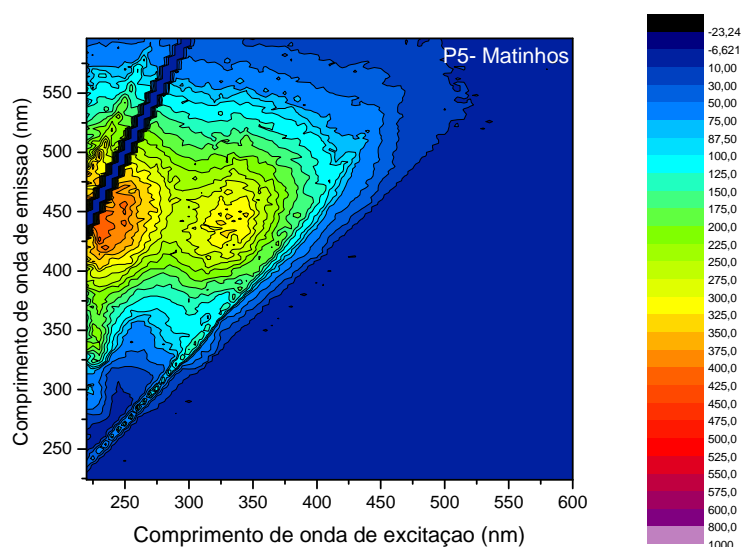


FIGURA 15- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P5- MATINHOS, NA COLETA 3

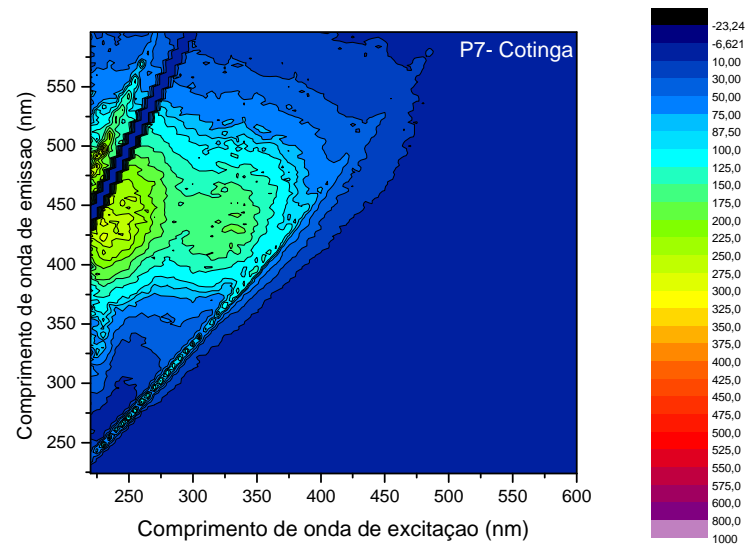


FIGURA 16- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P7- COTINGA, NA COLETA 3

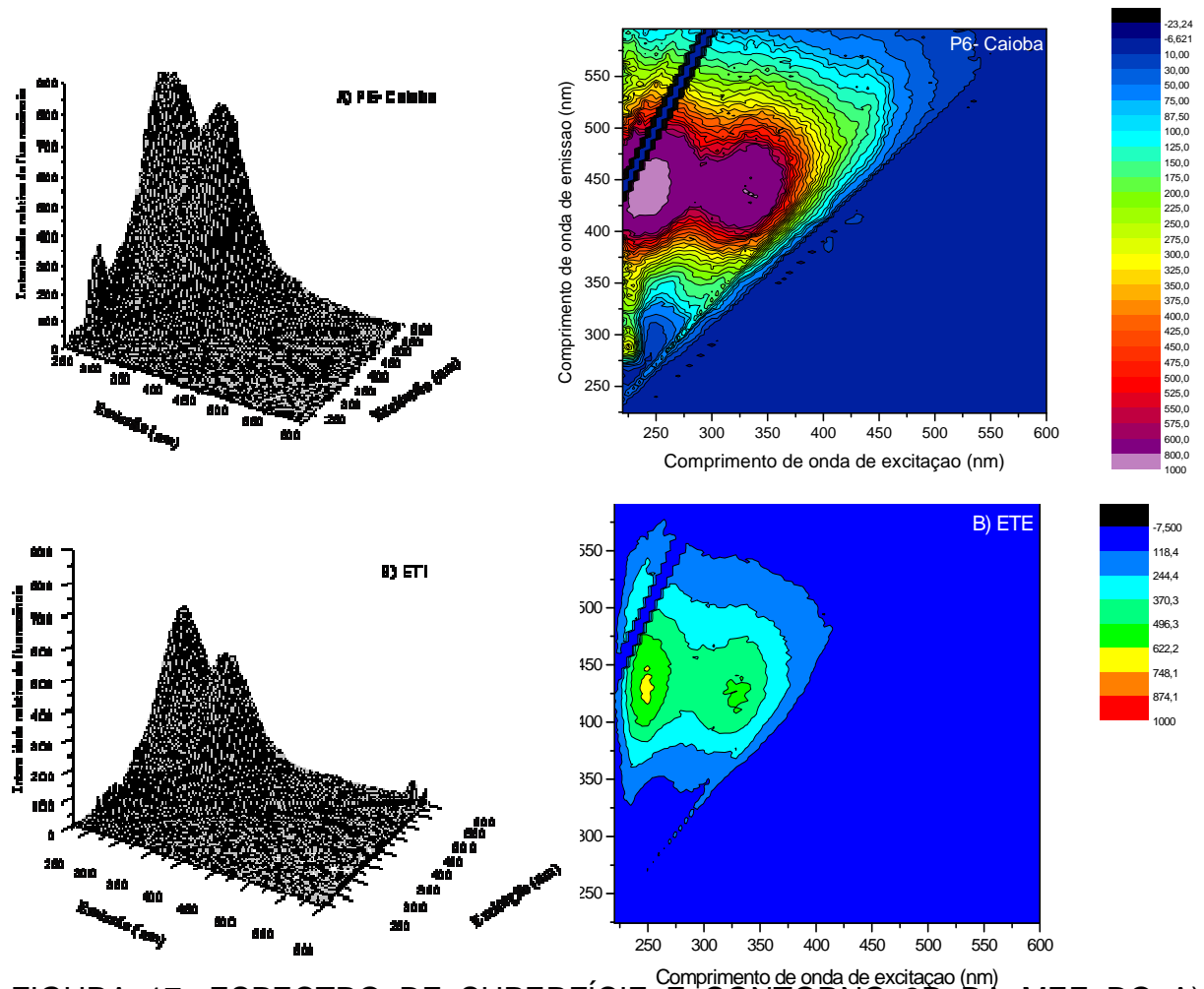


FIGURA 17- ESPECTRO DE SUPERFÍCIE E CONTORNO 3D DA MEE DO A) PONTO P6- CAIOBÁ, NA COLETA 3 E B) ETE

A presença de Picos associados a proteínas nas amostras de Ipanema, Praia de Leste, Matinhos, Caiobá e Cotinga, podem ser um indicativo da contribuição de material orgânico proveniente de água residuárias para a composição da MOD. Essas regiões são as mais habitadas principalmente na alta temporada de veraneio que acarretam no aumento de esgoto sanitário despejados nos ambientes aquáticos. Nestes casos, a presença desse pico nos espectros das amostras de água da região litorânea pode ser um indicativo do efeito da atividade antrópica. Na figura 17 estão dispostos os gráficos de contorno do ponto P6 e uma amostra coletada numa estação de tratamento de esgotos em Curitiba, a fim de realizar de modo mais exato os posicionamentos dos picos de fluorescência e indicar a influência de esgotos domésticos nesses ambientes.

Nas análises de MEE provenientes de águas oceânicas, foi observada uma significativa redução na intensidade de fluorescência em todas as amostras. Isso pode ser justificado pelo fato de a concentração de COD nesses ambientes serem significativamente menores do que as encontradas na faixa litorânea (TABELA 8). Como a intensidade de fluorescência é dependente da concentração de COD, houve uma redução na intensidade. Outro fator que pode ter contribuído nessa redução é a alta salinidade das amostras dessa região, já que o aumento da salinidade também pode suprimir a intensidade de fluorescência emitida (SENESI, 1990).

Para as amostras do ponto P8, representado pela coleta 3 na Figura 18, o Porto de Paranaguá apresenta duas regiões de fluorescência: o Pico A (EX/EM 240/420) característico de substâncias húmicas terrestre e o pico com excitação em 325 nm e emissão em 430 nm (EX/EM 325/430), que pode ser proveniente do deslocamento do Pico C para a região azul, o que faz com que o mesmo se assemelhe ao pico M de substâncias húmicas de característica marinhas, assim a origem da MOD pode ser uma mistura de compostos húmicos terrestre e marinhos.

As demais amostras dos ambientes oceânicos (exceto na Ponta das Ostras-P10) também apresentaram os Picos A e Pico C deslocados para os comprimentos de onda menores, se aproximando as características do Pico M, o que pode ser também uma mistura de compostos autóctones e alóctones pedogênicos. Nas amostras dos pontos Vicuña e Centro de Guaraqueçaba também foi encontrado a existência de fluorescência na região semelhante às proteínas, principalmente na região semelhante à Tirosina, que pode estar relacionado ao mangue próximo deste ponto.

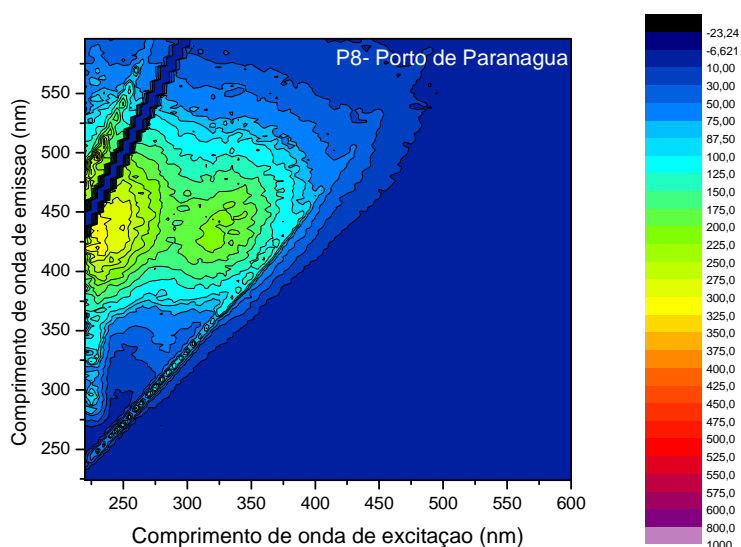


FIGURA 18- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P8- PORTO DE PARANAGUÁ, NA COLETA 3

Nas amostras do ponto Ponta das Ostras, a coleta 1 e a coleta 2 (Figura 19 A) apresentaram o mesmo perfil que as demais amostras em águas oceânicas, com Picos A e Picos C se aproximando do Pico M. Porém, durante a coleta 3 (Figura 19 B), observou a região de fluorescência no Pico A (EX/EM 240/420) e Pico M (EX/EM 300/425) em menor intensidade e picos mais intensos na região semelhantes as proteínas com emissão próximas a 350nm, neste caso, esta região de fluorescência pode indicar compostos de estrutura muito mais simples e mais lábeis, podendo ser proveniente da produtividade primária, como fitoplâncton.

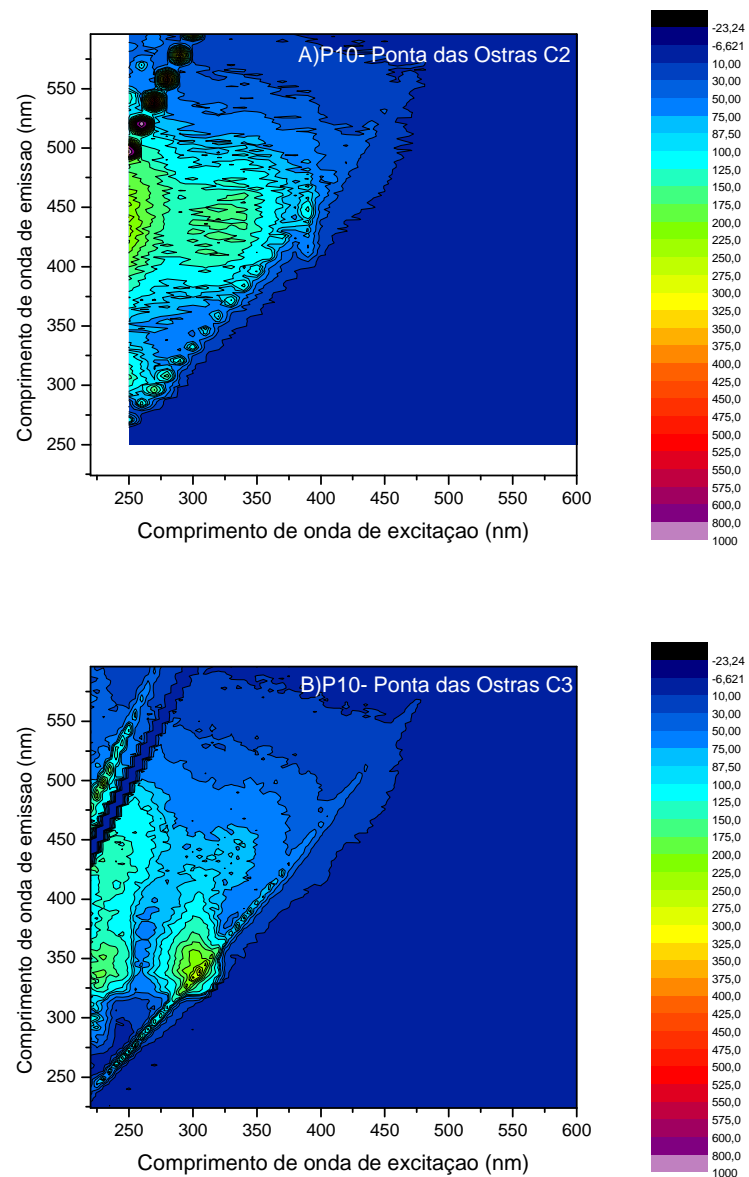


FIGURA 19- ESPECTRO DE CONTORNO DA MEE DO PONTO P10- PONTA DAS OSTRAS, NA COLETA 2 (A) E NA COLETA 3 (B)

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para realizar uma estimativa das similaridades dos parâmetros estudados, foi utilizada a técnicas exploratórias multivariadas através de fatores de análise nos ambientes lóticos. Na Figura 20 apresenta o resulta da PCA, a qual explicou 61,9% da variância para as duas principais componentes (Componente 1: 37,6% e Componente 2: 24,3%). A matriz apresenta a relação entre as variáveis das

componentes principais um e dois, obtidas pela análise das variáveis abióticas e do espectro de UV-Vis existente nos ambientes lóticos em estudo.

A correlação entre os compostos N-NH_3 , P-total e COD confirma uma fonte comum entre eles, indicando que a origem de COD foi através de efluentes domésticos, já que as concentrações de nitrogênio amoniacal e fósforo são indicativos dessa fonte de contaminação. O fato pode se confirma com o antagonismo com as concentrações de OD em estudo, indicando que o aumento das concentrações de N-NH_3 , P-total e COD diminuem as concentrações de OD. A componente 1 também explica a correlação do COD com as análises espectrofotométricas (Abs 254, Abs 285 e Abs 465), onde o COD se correlaciona positivamente com a variação da matéria orgânica no meio, ou seja, o aumento dos nutrientes proveniente do esgoto, aumenta o COD lábil, pois ocorre diminuição das absorvâncias em 254 nm, que estaria mais relacionadas a COD pedogênico.

O pH gera uma correlação positiva com o oxigênio, isso pode explicar que o aumento de pH aumenta o OD, caracterizando uma produção primária, ou ao contrário, a diminuição de pH e OD explica uma decomposição da matéria orgânica, a qual pode ser confirmada pela correlação negativa com o COD, que neste último caso, o aumento da COD nos ambientes diminuem o pH e OD devido uma maior decomposição.

Para os ambientes de águas oceânicas, a estimativa das similaridades dos parâmetros estudados pela técnica exploratória multivariada através de fatores de análise está disposta na Figura 21, explicando 57,5% da variância considerando as duas principais componentes (Componente 1: 34,9% e Componente 2: 22,6%). A matriz apresenta a relação entre as variáveis das componentes principais um e dois obtidos dos valores de concentração de variáveis limnológicas e espectro de UV-Vis e fluorescência existente nos ambientes de águas oceânicas em estudo

Neste caso, o COD não está sendo disponibilizado ao meio através de fontes antropogênicas, pois se correlaciona negativamente na Componente 2 com os nutrientes N-NH_3 , P-PO_4^{3-} e P_{total} . Porém a correlação positiva da Componente 1 com o FR pode indicar o COD oriundo de fonte pedogênica.

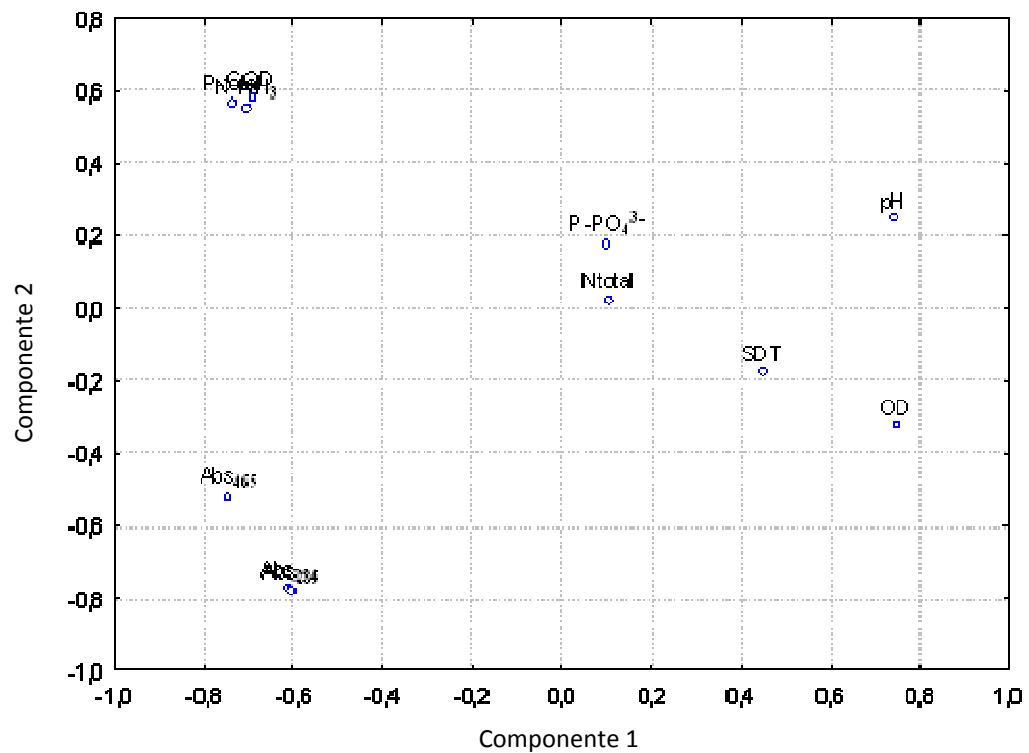


FIGURA 20- RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DAS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 2, PARA AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIOS

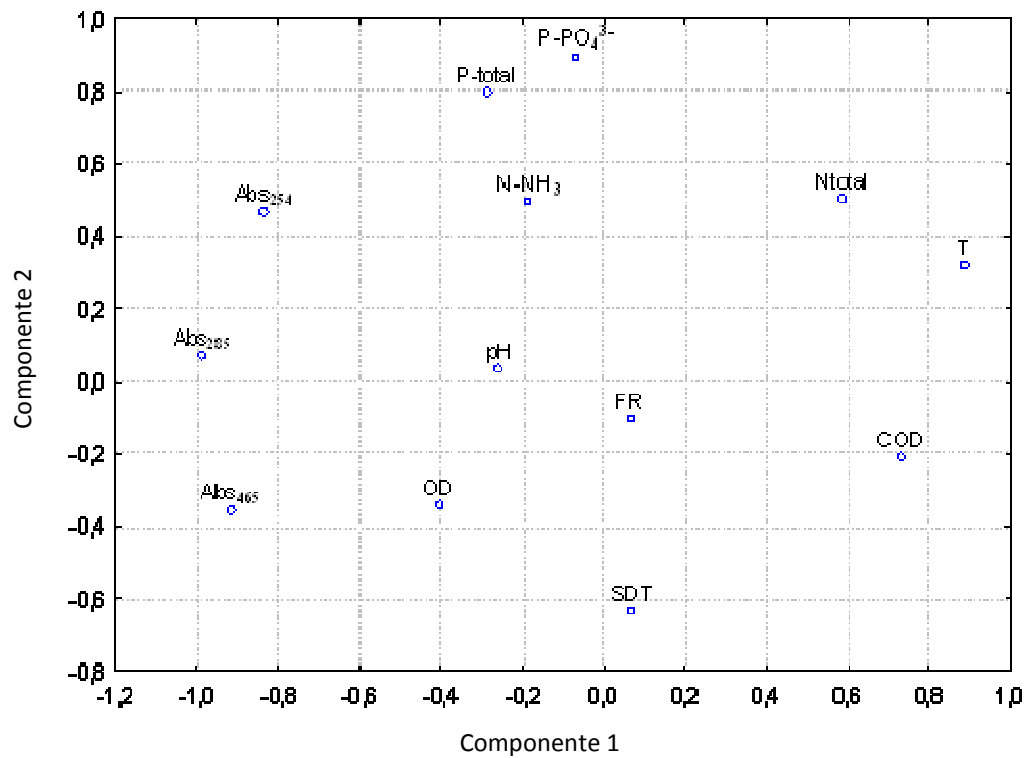


FIGURA 21- RELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DAS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 3, PARA AMOSTRAS DE ÁGUAS OCEÂNICAS

A Figura 22 exemplifica os pontos e coletas de águas oceânicas separadas pelas componentes 1 e 2. As coletas se agrupam em três distintos grupos, indicando que a variabilidade dos parâmetros ocorreu de forma sazonal. Sobrepondo a Figura 21 e a Figura 22, a coleta 1 mostrou-se bastante correlacionada com o espectro de UV-Vis em Abs 465, indicando que nesta coleta a MON predomina compostos húmicos (alóctone pedogênico).

Já a coleta 2 apresentou maior correlação com o COD e menos com a absorbância e nutrientes, podendo ser um indicativo de COD de fonte autóctone (fitoplâncton).

Observamos que a coleta 3 está mais relacionada aos nutrientes P_{total} , P , PO_4^{3-} e $N-NH_3$, ou seja, nesta coleta os ambientes salinos receberam maiores cargas provenientes dos ambientes terrestre, com consequente aumento de esgotos domésticos.

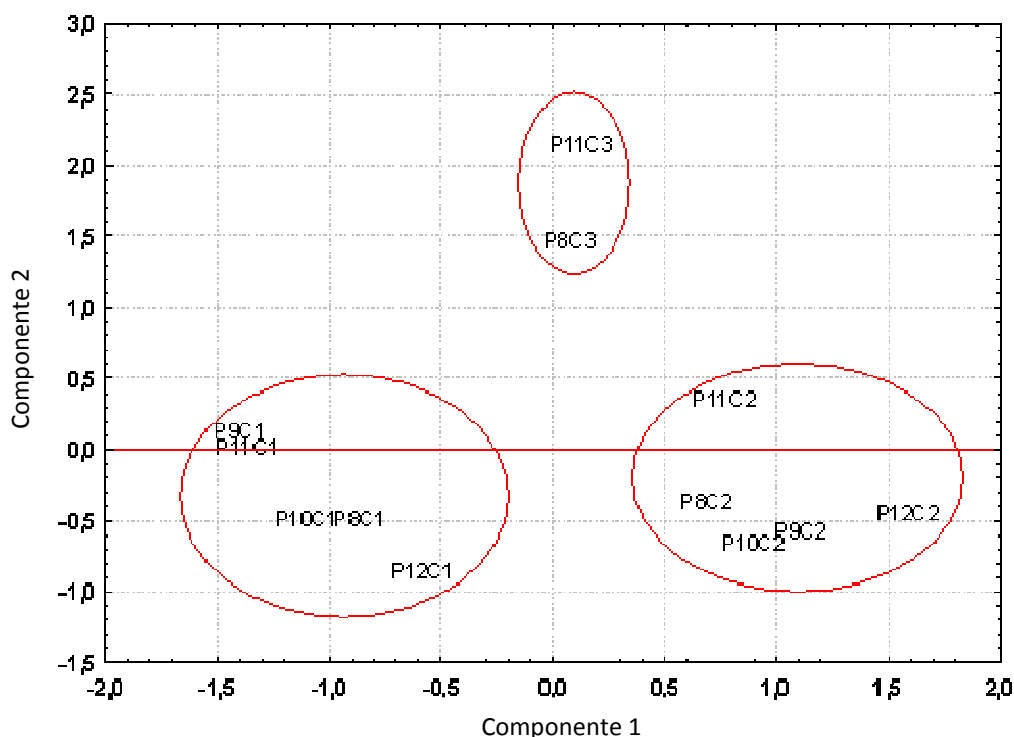


FIGURA 22- GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS COLETAS E PONTOS DOS AMBIENTES OCEÂNICOS COMPONENTE 1 E COMPONENTE 2

4.4 AVALIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAs NO SEDIMENTO

As distribuições dos 16 HPAs nas amostras de sedimento tiveram grandes variações entre os locais de amostragem. As concentrações totais dos HPAs

(Σ HPAs) variam de 74,5 a 10843,5 ng.g^{-1} e os resultados obtidos estão representados nas Tabelas 11, 12 e 13.

O rio sob a Ponte Amarela (P2) foi o que apresentou a maior concentração de HPAs, chegando a 10843,5 ng.g^{-1} na coleta 3. Este elevado valor pode ser decorrente ao maior tráfego de embarcações promovido pela alta temporada (terceira coleta). Além deste ponto, os rios em Ipanema (P3), com 1589 ng.g^{-1} , e Praia de Leste (P4), com 1684 ng.g^{-1} também apresentaram altas concentrações na terceira coleta, ambos os pontos localizados no município de Praia de Leste.

Os pontos amostrados em alto mar e no porto P8, P9 e P10 apresentaram concentrações totais de HPAs de 1532, 1657 e 1397 ng.g^{-1} , respectivamente. Esses pontos estão localizados no entorno do Porto de Paranaguá e dos terminais marítimo da Catallini e Petrobrás, assim, a presença de HPAs pode indicar relações com o fluxo de navios, manuseio e consumo de derivados de petróleo.

Os pontos P11 e P12, localizados na baía de Guaraqueçaba, variam entre 221 a 820,5 ng.g^{-1} de HPAs totais entre as coletas analisadas. A presença de HPAs nessa região pode ser decorrente ao tráfego de pequenas embarcações.

O CONAMA 344/04 (BRASIL, 2004) estabelece os limites de concentração de contaminantes presentes no sedimento e os classifica em dois níveis (nível 1: limita concentrações abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; e nível 2: limita concentrações acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota). Desta forma, de acordo com os limites estabelecidos pela resolução, a amostra da Ponte Amarela P2-C3 ultrapassou o nível 2 para Acenafeno, Fluoreno, Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno e a amostra de Praia de Leste P4-C3 para o Benzo(a)pireno.

O composto Dibenzo(a,h)antraceno esteve acima do limite nível 1 em todas as amostras estudadas, exceto nos pontos P2-C1 e P10-C3, e o Benzo(a)pireno esteve acima do nível 1 em 19 amostras das 33 estudadas.

Em relação aos resultados obtidos para diferentes HPAs, o rio sob a Ponte Amarela (P2) na coleta 3 apresentou a maior diversidade dos 16 HPAs analisados, sendo apenas o naftaleno ausente. Os hidrocarbonetos mais presente nas amostras foram os Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Benzo(ghi)perileno encontrados em todas as amostras analisadas, onde suas concentrações totais encontram-se na Tabela 14. Os HPAs que se mostraram

TABELA 11- CONCENTRAÇÕES (ng.g⁻¹) OBTIDAS DE HPAs NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P1, P2, P3 e P4 E NÍVEIS DE CONTAMINANTES PERMITIDO EM SEDIMENTO ESTABELICIDAOS PELO CONAMA 344/2004

Ponto	P1		P2			P3		P4			CONAMA 344/04	
Coleta	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C3	C1	C2	C3	Nível 1	Nível 2
Naftaleno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	2100
Acenaftileno	-	-	-	-	195,0	-	-	-	-	-	44	640
Acenafteno	-	-	-	-	911,0	-	-	-	-	-	16	500
2-bromonaftaleno	-	-	-	-	794,5	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	2045,0	-	5,0	-	-	-	10	540
Fenantreno	-	-	-	-	249,0	-	22,5	6,0	-	-	240	1500
Antraceno	-	-	-	-	64,5	-	-	-	-	-	85,3	1100
Fluoranteno	1,5	17,5	-	4,5	1592,0	1,5	50,0	6,0	14,0	39,5	600	5100
Pireno	-	-	-	-	225,0	-	11,5	-	-	-	665	2600
Benzo(a)antraceno	-	-	-	-	620,5	-	241,5	3,5	9,0	123,5	74,8	693
Criseno	33,0	34,5	20,0	33,5	420,0	5,5	198,0	33,0	20,5	97,5	108	846
Benzo(b)fluoranteno	5,5	30,5	-	1,0	1011,0	10,0	100,0	66,0	102,5	33,5	-	-
Benzo(a)pireno	200,0	166,0	54,0	95,5	1355,0	73,5	522,0	381,5	322,0	1104,5	88,8	763
Indeno(1,2,3-cd)pireno	37,5	53,0	16,5	67,5	569,5	66,5	109,5	134,5	84,5	171,5	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	13,0	38,0	5,5	9,0	669,0	46,0	30,0	18,0	15,5	39,0	6,22	135
Benzo(ghi)perileno	16,0	31,5	5,5	14,5	122,5	28,5	299,5	68,0	21,0	75,5	-	-
ΣHPAs	306,5	371,0	107,5	225,5	10843,5	231,5	1589,5	716,5	589,0	1684,5		

FONTE: O Autor (2012)

NOTA: (-) concentrações não detectáveis pela metodologia; Os compostos 2-bromonaftaleno, Benzo(b)antraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(ghi)perileno não apresentam níveis definidos pela legislação .

TABELA 12- CONCENTRAÇÕES (ng.g⁻¹) OBTIDAS DE HPAs NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P5, P6, P7 E P8 E NÍVEIS DE CONTAMINANTES PERMITIDO EM SEDIMENTO ESTABELICIDAOS PELO CONAMA 344/2004

Ponto	P5		P6			P7			P8			CONAMA	
Coleta	C1	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	Nível 1	Nível 2
Naftaleno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	2100
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44	640
Acenafteno	-	42,5	30	-	-	24,5	-	-	60	-	-	16	500
2-bromonaftaleno	-	0	84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	9	59,5	-	7	-	-	20	6	-	-	10	540
Fenantreno	2,5	13,5	253,5	-	7	-	-	0,5	-	-	18,5	240	1500
Antraceno	-	-	180,5	-	-	-	-	-	-	-	10	85,3	1100
Fluoranteno	-	-	33,5	4,5	-	2,5	11,5	12,5	2,5	4	32,5	600	5100
Pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	665	2600
Benzo(a)antraceno	12,5	-	8	4,5	-	-	6,5	2,5	-	8	20	74,8	693
Criseno	7,5	0,5	167,5	19	-	2	39,5	24	11	49,5	59,5	108	846
Benzo(b)fluoranteno	87,5	2,5	406	4,5	-	1	-	4,5	49	54	105	-	-
Benzo(a)pireno	88	22,5	80	33	27	15	61,5	42,5	121,5	243	221,5	88,8	763
Indeno(1,2,3-cd)pireno	31	10	280,5	19,5	17,5	7	34,5	26,5	41	81,5	60	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	7,5	7	106,5	8	14	16,5	13	18,5	31	35	119,5	6,22	135
Benzo(ghi)perileno	7,5	7,5	221,5	7,5	11,5	6	17	26	24,5	30,5	23,5	-	-
ΣHPAs	244	115	1911	100,5	84	74,5	183,5	177,5	346,5	505,5	681,5		

FONTE: O Autor (2012)

NOTA: (-) concentrações não detectáveis pela metodologia. Os compostos 2-bromonaftaleno, Benzo(b)antraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(ghi)perileno não apresentam níveis definidos pela legislação .

TABELA 13- CONCENTRAÇÕES (ng.g⁻¹) OBTIDAS DE HPAs NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P9, P10, P11 E P12 E NÍVEIS DE CONTAMINANTES PERMITIDO EM SEDIMENTO ESTABELICIDAOS PELO CONAMA 344/2004

Ponto	P9			P10			P11			P12			CONAMA	
Coleta	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	Nível 1	Nível 2
Naftaleno	-	-	-	-	109,5	-	-	-	-	-	-	-	160	2100
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44	640
Acenafteno	13	-	-	32	76	-	-	-	-	-	-	-	16	500
2-bromonaftaleno	-	-	-	-	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	29	-	9,5	-	78,5	5,5	1,5	2,5	6,5	26,5	-	9,5	10	540
Fenantreno	-	-	-	-	93,5	-	-	29,5	-	1	-	-	240	1500
Antraceno	-	-	-	-	-	-	-	42	-	-	-	-	85,3	1100
Fluoranteno	-	16,5	26,5	-	-	10	-	32	-	16,5	17,5	-	600	5100
Pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	665	2600
Benzo(a)antraceno	32,5	106	39	2	-	-	0,5	38,5	7	34	-	-	74,8	693
Criseno	15	74,5	72	4	49	18	14,5	94,5	28	38,5	15	9	108	846
Benzo(b)fluoranteno	82	242,5	1,5	2,5	92,5	31	10	10	9	88	4	47	-	-
Benzo(a)pireno	104,5	262	42,5	9,5	322,5	47	180	380	107	409	25	93	88,8	763
Indeno(1,2,3-cd)pireno	47,5	112,5	59,5	3,5	86,5	12,5	39	102,5	21,5	40,5	16	49	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	91,5	27	38	119	20,5	5	10	23	8,5	125	10,5	133	6,22	135
Benzo(ghi)perileno	16	12,5	84,5	6	25,5	18,5	9	40,5	33,5	41,5	40,5	39		
ΣHPAs	431	853,5	373	178,5	1074	147,5	264,5	795	221	820,5	128,5	379,5		

FONTE: O Autor (2012)

NOTA: (-) concentrações não detectáveis pela metodologia. Os compostos 2-bromonaftaleno, Benzo(b)antraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(ghi)perileno não apresentam níveis definidos pela legislação .

enos presentes foram o Naftaleno (presente apenas nas amostras de Caiobá) e Acenofileno (presente apenas nas amostras da Ponte Amarela).

TABELA 14- SOMATÓRIO DAS CONCENTRAÇÕES DOS 16 HPAs

HPA	Σ HPA (ng/g)
Naftaleno	109,5
Acenaftileno	195,0
Acenafteno	1189,0
2-bromonaftaleno	998,5
Fluoreno	2338,0
Fenantreno	697,0
Antraceno	297,0
Fluoranteno	1949,0
Pireno	236,5
Benzo(a)antraceno	1319,5
Criseno	1707,5
Benzo(b)fluoranteno	2694,0
Benzo(a)pireno	7211,5
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2510,0
Dibenzo(a,h)antraceno	1870,5
Benzo(ghi)perileno	1432,5

FONTE: O Autor (2012)

Em geral os compostos que apresentam maior massa molecular, entre 4 e 6 anéis aromáticos (Criseno ao Benzo(ghi)perileno), foram encontrados em maiores concentrações que os compostos de menor massa molecular, com 2 a 4 anéis aromáticos (Naftaleno ao Benzo(a)antraceno), indicando, de maneira geral, misturas de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis em altas temperaturas (SOCLO *et al.*, 1999; GOGOU *et al.*, 2000). Apenas as amostras nos rios sob a Ponte Amarela e em Matinhos, na coleta 3, apresentaram compostos de menor massa molecular em relação aos de maior massa molecular.

Para a identificação das possíveis fontes de HPAs na área de estudo, foram utilizadas razões entre HPAs isômeros. Segundo Yunker *et al.* (2002), essas relações são possíveis devido às características termodinâmicas dos HPAs empregados, pois ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e assim distingue-se o isômero mais estável do menos estável, tornando-se possível a diferenciação das fontes.

Entre as razões pode-se citar: a relação entre o antraceno e a soma dos isômeros de peso molecular 178 (Ant/Ant+Fen). O fenantreno é menos estável termodinamicamente do que antraceno, de modo que maiores concentrações de fenantreno são encontrados no petróleo, caracterizando HPAs de fonte petrogênica, enquanto maiores valores da razão reportam-se a processos de combustão (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YANG, 2000; MAGI *et al.*, 2002).

A razão fluoranteno por somatório de fluoranteno e pireno (Fl/Fl+Pir), valores inferiores a 0,40 indica predominância de fontes petrogênicas, enquanto que valores superiores a 0,50 são associados a fontes pirogênicas, valores intermediários não distingue a fonte. Valores da razão Benzo(a)antraceno e criseno (BaA/BaA+Cri) inferiores a 0,20 indicam fontes de petróleo enquanto que valores superiores a 0,35 indicam fontes de combustão de petróleo e biomassa, sendo que para valores entre 0,20 e 0,35 não há uma distinção bem definida de fonte. Para a razão indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno (IncdP/IncdP+BghiP), os valores inferiores a 0,20 são atribuídos a fontes petrogênicas, superiores a 0,50 correspondem a processos de combustão envolvendo biomassa e valores entre 0,20 e 0,50 indicam combustão de combustíveis fósseis líquidos (YUNKER *et al.*, 2002).

Outra razão utilizada é a LMW/HMW, calculada a partir Σ HPAs com 2 e 3 anéis aromáticos/ Σ HPAs com mais de 3 anéis aromáticos. Neste caso, a contaminação petrogênica é caracterizada pela predominância de HPAs de baixo peso molecular (2 e 3 anéis), razão com valores acima de 1 (NEFF, 1979; WISE *et al.*, 1988; BERNER *et al.*, 1990), enquanto que o predomínio de compostos com maior peso molecular caracterizam fontes pirogênicas de HPAs (valores da razão acima de 1) (MUEL e SAGUEM, 1985).

Desta forma os valores das razões estão dispostos na Tabela 15. Devido a não detecção de alguns compostos, não foi possível a identificação de fontes no Rio Saí e as relações Ant/Ant+Fen e Fl/Fl+Pir não foram apresentadas na Tabela 15.

De acordo com os resultados obtidos para a distinção de fonte, nota-se que, de modo geral, todos os pontos analisados demonstram predomínio de fonte pirogênica, em relação às fontes petrogênicas de HPAs.

TABELA 15- RAZÕES ENTRE HPAs PARA DISTINÇÃO DA SUA FONTE

Ponto	Coleta	BaA/(BaA+Cri)	IncdP/ Σ (IncdP+BghiP)	LMW/HMW
P2	C1	-	0,750	0,059
	C3	0,596	0,823	0,853
P3	C3	0,549	0,268	0,018
P4	C1	0,096	0,664	0,009
	C2	0,305	0,801	-
	C3	0,559	0,694	-
P5	C1	0,625	0,805	0,010
	C3	-	0,571	1,300
P6	C1	0,046	0,559	0,478
	C2	0,191	0,722	-
	C3	-	0,603	0,200
P7	C1	-	0,538	0,516
	C2	0,141	0,670	-
	C3	0,094	0,505	0,142
P8	C1	-	0,626	0,237
	C2	0,139	0,728	-
	C3	0,252	0,719	0,066
P9	C1	0,684	0,748	0,108
	C2	0,587	0,900	-
	C3	0,351	0,413	0,028
P10	C1	0,333	0,368	0,218
	C2	-	0,772	0,801
	C3	-	0,403	0,042
P11	C1	0,033	0,813	0,006
	C2	0,289	0,717	0,107
	C3	0,200	0,391	0,030
P12	C1	0,469	0,494	0,035
	C3	-	0,557	0,026

FONTE: O Autor (2012)

Apenas os pontos P4C1 (Praia de Leste), P5C3 (Matinhos), P6C1, P6C2 (Caiobá) e P8C2 (Porto de Paranaguá) apresentaram uma das razões com predominância de fontes petrogênicas, porém no apanhado de todas as informações envolvendo outras razões e locais de coleta, as fontes pirogênicas foram dominantes.

A razão FI/FI+Pir foi realizada, na coleta 3, para as amostras do rio em Pontal do Paraná, Ponte Amarela (0,87) e no rio em Ipanema (0,81), e confirmam a predominância de origem pirolítica nessas amostras. Para a razão Ant/Ant+Fen os pontos Ponte Amarela na coleta 3 (0,20), Caiobá na coleta 1 (0,41), Porto de

Paranaguá na coleta 3 (0,35) e Centro de Guaraqueçaba na coleta 2 (0,58) apresentaram valores da razão maior que 0.10, indicando também fontes pirolíticas.

Vale ressaltar que, devido alguns compostos se apresentar abaixo do limite de detecção da metodologia, o cálculo de algumas razões se tornou inviável.

4.5 *n*-ALCANOS

Foram identificados e quantificados *n*-alcanos no intervalo de *n*-C8 a *n*-C38. Nas Figuras 23 e 24 são mostrados o perfil de distribuição dos *n*-alcanos dos doze pontos de sedimento analisados.

As concentrações totais de *n*-alcanos mais altas, nos pontos amostrados em alto mar, foram encontradas em no Centro de Guaraqueçaba (1332,67 ng.g⁻¹ em média) e no ponto Vicunha (8596 ng.g⁻¹ em média), enquanto que as amostras nos rios de Matinhos e Caiobá, Figura 16, apresentaram as concentrações mais baixas de *n*-alcanos totais em relação aos demais pontos amostrais, tendo em média concentrações de 1986 ng.g⁻¹ no ponto P5 e 3538 ng.g⁻¹ no ponto P6. A baixa concentração pode ser decorrente ao tipo de solo nesses pontos de coleta, por serem amostras coletadas próximas à praia, seu sedimento apresentou-se arenoso, assim dificultando a acumulação de *n*-alcanos.

Na maioria dos locais estudados, os compostos que dominaram os resultados de análises das amostras variam de *n*-C25 a *n*-C31, predominando as estruturas com número ímpar de carbonos sobre as cadeias com número par de carbonos, os quais indicam forte contribuição de plantas superiores vasculares próximas ao corpo d'água (FARRINGTON e TRIPP, 1977; BOEHM e REQUEJO, 1986; VOLKMAN *et al.*, 1992; PRAHL *et al.*, 1994). Nas amostras dos pontos P4, P10 e P11 as altas concentrações de *n*-C27 e *n*-C29 representam regiões com vegetação próxima predominante por árvores (CRANWELL, 1973), e os altos picos de *n*-C27 nos rios Saí (P1) e sob a Ponte Amarela (P2) provavelmente estão sendo disposto ao meio pelos mangues presentes nas margens desses rios.

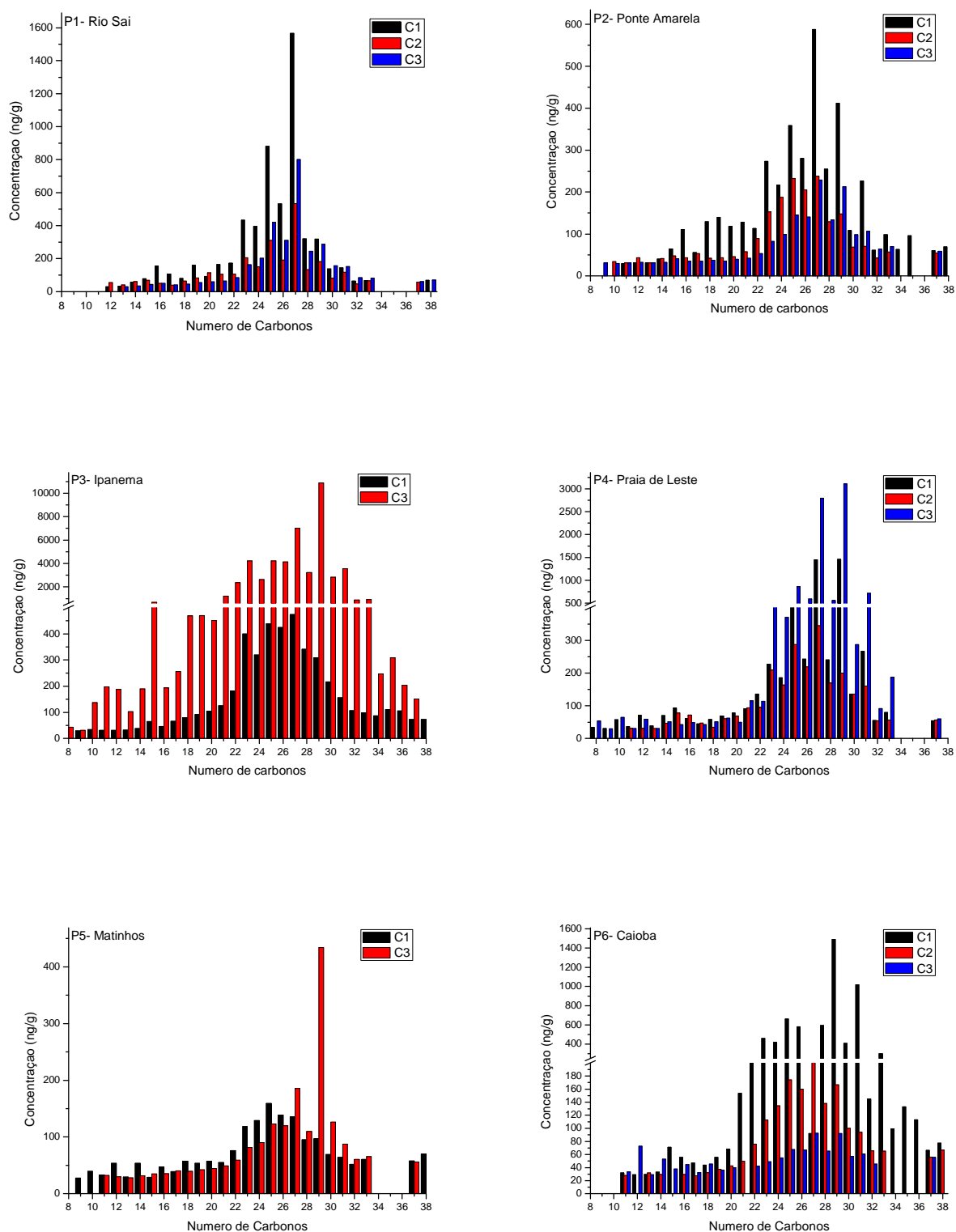


FIGURA 23- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS n -ALCANOS NOS PONTOS P1 A P6 PARA AS TRÊS COLETAS ANALISADAS

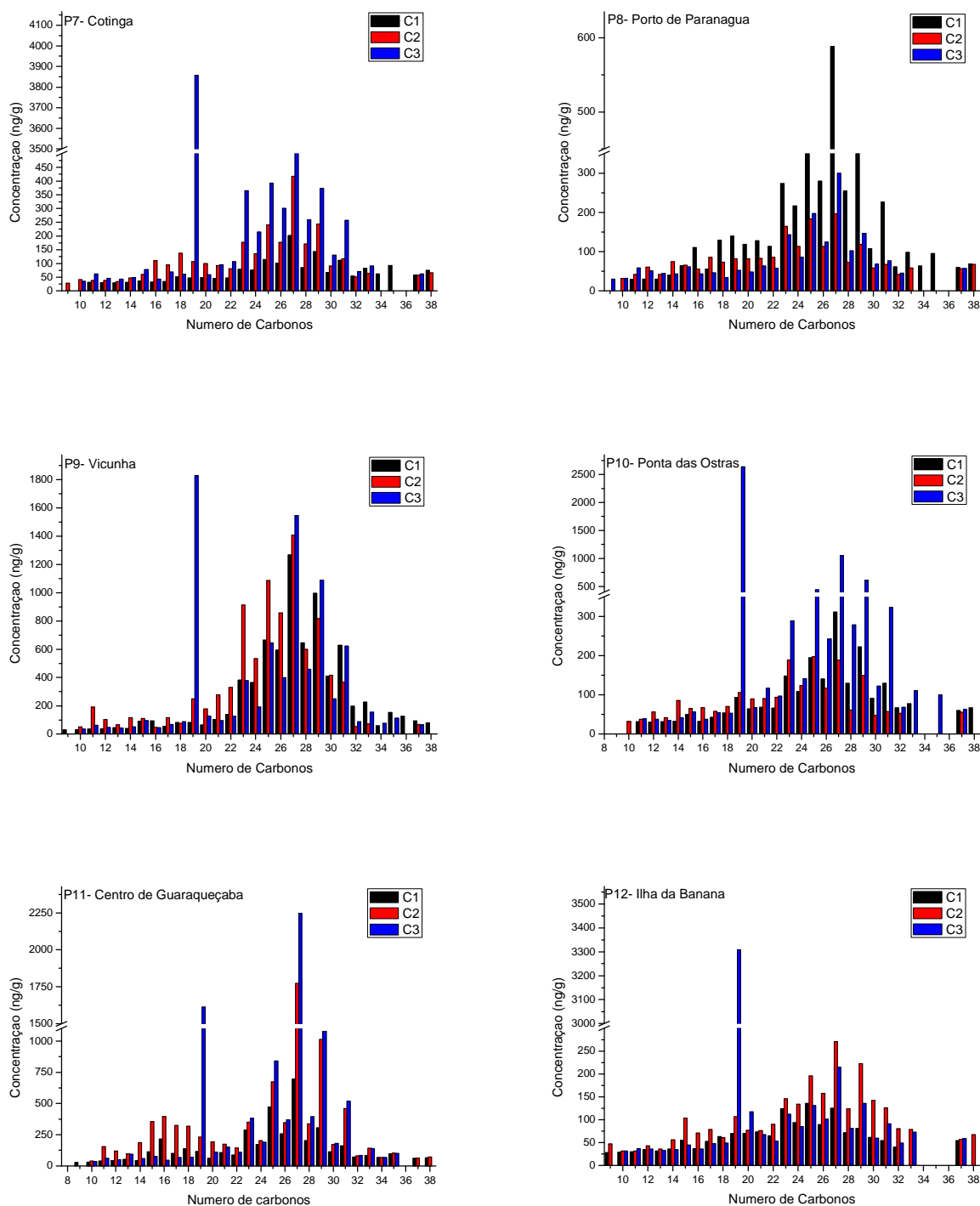


FIGURA 24- PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS *n*-ALCANOS NOS PONTOS P7 A P12 PARA AS TRÊS COLETAS ANALISADAS

Nas amostras coletadas no ponto de Ipanema, durante a primeira coleta apresentou predominância de *n*-C23, *n*-C25 e *n*-C27 indicam carbono proveniente

de plantas superiores, como de macrófitas aquáticas submersas ou flutuantes (CRANWELL, 1973,1984; FICKEN *et al.*, 2000). Já na terceira coleta, o local teve alta concentração de *n*-C27 (10888,5 ng.g⁻¹), demonstrando que as plantas superiores terrestres foram a principal entrada de hidrocarbonetos alifáticos no meio.

TABELA 16- RAZÃO ENTRE *n*-ALCANOS PARA DETERMINAÇÃO DO PREDOMÍNIO DA PRINCIPAL FONTE

Ponto	Coleta	Σ <i>n</i> -alcanos	IPC	LMW/HMW	TAR
P1	C1	6094	2,82	0,15	5,90
	C2	2993	2,67	0,23	4,38
	C3	3591,5	2,19	0,12	8,89
P2	C1	4153	2,19	0,22	4,72
	C2	2186,5	1,67	0,21	3,18
	C3	2010,5	1,75	0,19	4,96
P3	C1	4686,5	1,26	0,15	4,23
	C3	52515	2,36	0,06	15,31
P4	C1	5819,5	5,51	0,10	15,42
	C2	2745,5	1,81	0,20	3,81
	C3	10897,5	5,01	0,04	45,15
P5	C1	1897	1,46	0,29	2,44
	C3	2075,5	2,15	0,19	6,02
P6	C1	7492	1,95	0,06	14,98
	C2	1949	1,58	0,15	7,57
	C3	1173,5	1,33	0,46	2,31
P7	C1	1864,5	1,78	0,26	3,92
	C2	3011,5	2,21	0,34	2,98
	C3	7867,5	2,45	1,25	0,34
P8	C1	4153	2,19	0,22	4,72
	C2	2176,5	2,18	0,41	1,64
	C3	2013,5	2,12	0,27	3,27
P9	C1	7806	1,99	0,08	12,80
	C2	9094,5	1,95	0,12	5,46
	C3	8787,5	3,19	0,39	1,64
P10	C1	2340	2,18	0,23	3,57
	C2	2134	2,12	0,43	1,72
	C3	7017	3,57	0,77	0,72
P11	C1	4282,5	2,42	0,28	3,54
	C2	8594	4,04	0,36	3,56
	C3	9121,5	4,40	0,32	2,19
P12	C1	1608	1,51	0,41	1,47
	C2	2712	1,77	0,32	2,14
	C3	5089,5	2,22	2,93	0,13

Para avaliar as possíveis fontes de *n*-alcanos nos sedimentos das amostras estudadas, foram utilizados três índices de distribuição de hidrocarbonetos, apresentados na tabela 16: (1) índice preferencial de carbono (IPC); (2) razão de cadeia de baixo e alto peso molecular (LMW/HMW); e a (3) razão entre material terrígeno e aquático (TAR). Esses índices têm sido frequentemente utilizados como indicadores de fontes autóctones e alóctones de *n*-alcanos em sedimentos marinhos (FARRINGTON e TRIPP, 1977; BOEHM e REQUEJO, 1986; PRAHL *et al.*, 1994; WHANG *et al.*, 2006). O índice preferencial de carbono (IPC), proposto por Bray e Evans (1961) foi utilizado para diferenciar contribuições de fontes biogênicas (a partir de plantas vasculares) em relação a fontes antropogênicas (contaminação de combustíveis fósseis) (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996; WANG *et al.*, 2009). Os *n*-alcanos terrestres de origem biogênica (origem natural) tem valores de IPC maiores que 4, enquanto que hidrocarbonetos petrogênicos (origem antrópica) tem IPC menores que 1, os valores intermediários apresentam ambas as fontes (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a).

Nas amostras estudadas, apenas as amostras de Praia de Leste e as amostras de em alto mar (Ponta das Ostras e em Guraqueçaba) apresentaram, em pelo menos uma coleta, predomínio de *n*-alcanos biogênicos. As demais amostras apresentaram valores intermediários que indicam a presença de ambas as fontes. Entretanto não foi verificado nenhum valor de IPC que correspondesse a presença de derivados de petróleo.

Na relação LMW/HMW, os valores menores que 1 indicam que os *n*-alcanos foram produzidos por plantas superiores, animais marinhos e bactérias sedimentares (WANG *et al.*, 2006). Índices próximos a 1 sugere fontes de petróleo ou de origem planctônica (GEARING *et al.*, 1976). Altas relações (>2) geralmente indicam a presença de óleos frescos no sedimento (COMMENDATORE *et al.*, 2000).

Os valores da razão LMW/HMW neste estudo, indicaram predominância de *n*-alcanos produzidos por plantas superiores, animais marinhos ou bactérias sedimentares, por estarem abaixo de 1. A amostra no rio sob a Ponte Amarela durante a terceira coleta, apresentou valores próximos a 1 para esta razão, indicando neste caso, origem planctônica ou de fontes petrogênicas. Apenas o ponto próximo da ilha da Banana (C3) apresentou valores que indicaram a presença de óleos frescos.

Para determinar a contribuição da matéria orgânica de origem do solo e da vegetação ou da flora aquática, Boubornniere e Meyers (1996) desenvolveram a razão TAR, que é determinada pela razão da concentração de *n*-alcanos proveniente da entrada de matéria orgânica terrestre, representada por *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31, e a de matéria orgânica aquática, representada por *n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19. Altos valores de TAR indicam uma elevada parcela de material lipídico originado do solo e vegetação terrestre em relação às fontes da flora aquática.

Os resultados do TAR determinados nestes pontos, indicam uma alta parcela de matéria orgânica alóctone de origem terrestre na maioria dos pontos amostrais. O maior valor encontrado foi para o ponto de Praia de Leste durante a terceira coleta (45,15), nesta estação amostral os compostos *n*-C27 e *n*-C29 encontram-se em maior proporção que os demais *n*-alcanos, sugerindo a predominância de hidrocarbonetos alifáticos advindo de plantas vasculares, tais como árvores (CRANWELL, 1973). O mesmo ocorre para os altos valores encontrados nos pontos P3-C3, P4-C1, P4-C3 e P9-C1.

As únicas amostras que não apresentaram predominância de material terrígeno foram as amostras de águas em alto mar (exceto nas amostras do Porto de Paranaguá). Os baixos índices foram devido a alta concentração do composto *n*-C19, o qual indica que uma parcela da matéria orgânica depositada no fundo dos corpos d'água tem como fonte precursora algas aquáticas e bactérias (CRANWELL *et al.*, 1987), indicando produtividade primária.

5 CONCLUSÕES

Nas análises da coluna d'água os pontos de Ipanema, Praia de Leste, Matinhos e Caiobá apresentaram a maior interferência antrópica por meio da descarga de efluentes domésticos, demonstrado pelos altos valores de nitrogênio amoniacal e ortofosfato, e baixos valores de oxigênio dissolvido. Sendo que nos pontos de Ipanema, Praia de Leste e Caiobá concentrações de amônia estavam acima dos valores mencionados pela legislação, chegando a estar 2,73 vezes maior que a legislação no ponto de Ipanema. Além da contribuição de esgoto doméstico, a decomposição de macrófitas aquáticas em Ipanema e Praia de Leste resultaram nos valores baixos de oxigênio dissolvido encontrados nesses pontos amostrais.

Os resultados espectrais de emissão de fluorescência (MEE) possibilitaram uma predominância de compostos húmicos de origem terrestre na região do litoral paranaense, onde há existência de manguezais, principalmente, na região do Rio Saí e da Ponte Amarela. Nas amostras de Ipanema, Praia de Leste, Matinhos, Caiobá e Cotinga, foram possível observar a presença de picos associados a proteínas o que pode sugerir uma contribuição antrópica para a composição da MOD, proveniente de esgotos domésticos.

As amostras de águas oceânicas apresentaram um perfil de mistura de compostos, com um deslocamento do Pico C na direção do Pico M, indicando que o MOD é uma mistura de compostos autóctones (resultante da produtividade primária nos ambientes estuarinos) e da predominância de MOD alóctones de origem terrestre (Pico A). Nos pontos de Vicuña, Ponta das Ostras e Centro de Guaraqueçaba também apresentaram picos na região de emissão próximos a 350 nm que indicam estruturas lábeis provenientes da produtividade primária. O emprego dos espectros de emissão-excitação (MEE) mostrou-se uma forma eficiente para a caracterização da MOD em ambientes aquáticos, principalmente, pelo fato de ser uma análise fácil e rápida da amostra, não sendo necessário fazer a extração e purificação de compostos orgânicos dissolvidos e de grandes volumes de amostra.

No estudo dos sedimentos, as concentrações mais elevadas de HPAs ($\Sigma 16$ compostos) encontram-se nas amostras coletadas nos pontos da Ponte Amarela, Praia de Ipanema e na Praia de Leste, sendo que durante a coleta de alta temporada as concentrações totais de HPAs tornam-se maiores. Esses altos valores

na terceira coleta (alta temporada de carnaval) fazem com que precauções devam ser tomadas em relação ao ponto correspondente à Ponte Amarela, pois nesta coleta os HPAs Acenofeno (57 vezes maior que a concentração permitidas pela legislação), Fluoreno (204 vezes maior que a concentração permitidas pela legislação), Benzo(a)pireno (8 vezes maior que a concentração permitidas pela legislação) e Dibenzo(a,h)antraceno (107 vezes maior que a concentração permitidas pela legislação), estiveram acima dos valores permitidos pela legislação no nível 1, sendo os dois últimos potencialmente cancerígenos e mutagênicos.

Em relação às origens dos HPAs, verificou-se a predominância de fontes pirogênicas, confirmado pela predominância de HPAs com maior peso molecular. Apenas no rio Saí não foi possível a verificação de sua principal origem, pois alguns compostos se apresentaram abaixo do limite de detecção da metodologia, tornando-se assim inviáveis às determinações das razões.

Em relação aos *n*-alcanos houve a predominância de origem biogênica terrestre, representadas pelas cadeias de carbono ímpares *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31, em alguns casos a origem biogênica de organismos marinhos, pela presença de *n*-C19. De acordo com razões aplicadas para diferenciação de origem de *n*-alcanos, não foi verificada a contaminação por petróleo cru nas regiões estudadas.

REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**. V. 54, p. 135-158, 1996.
- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. **Water Research**, v. 29, n. 06, p. 1599-1602, 1995.
- AIKEN, G.; COTSARIS, E. Soil and Hydrology: their effect on NOM. **Journal American Water Works Association**. V.87, n.1, p.36-45, 1995.
- ANGULO, R.J. As Praias do Paraná: problemas decorrentes de uma ocupação inadequada. **Revista Paranaense de Desenvolvimento**. Curitiba, n. 99, p. 97-103, 2000.
- APHA- American Public Health Association. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed., Washington. D.C., 1998
- ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 97-116, 2000.
- AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS, Brasil. **Revista Saúde e Biologia**, v. 1, n. 2, p. 59-71, 2006.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAKER, A. Fluorescence excitation-emission Matrix characterization of some sewage-impacted rivers. **Environmental Science e Technology**. V. 35, p.948-953, 2001.
- BAKER, A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent. **Environmental Science e Technology**. V. 36, p.1377-1382, 2002.
- BERNER, B. A. JR., BRYNER N. P., WISE S. A., MULHOLLAND G. H., LAO, R.C. AND FINGAS, M. F. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from combustion of crude oil on water. **Environmental Science and Technology**. V. 24, p.1418-1427, 1990.
- BETTIN, S. M. e FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**. Campinas, V. 25, nº 2, p. 234-238, 2005.

BOEHM, P.D.; REQUEJO, A.G. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf coast outer continental shelf environments. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**. V.23, p. 29–58, 1986.

BOEHME, J.; COBLE, P.; CONMY, R.; STOVALL-LEONARD, A. Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis: seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico. **Marine Chemistry**. V. 89, p. 3-14, 2004.

BOUCHEZ, M.; BLANCHET, D.; HAESELER, F.; VANDECASTEELE, J-P. *Apud*: NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**. V. 23, n.6, 765- 773, 2000.

BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanology Acta**. V.16, p.145 –161, 1993.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**. V.42, p.1335-1346, 2001.

BOURBONNIERE, R. A e MEYERS P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology Oceanography**. V. 41, n. 2, p.352-359, 1996.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 344** de março de 2004.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357** de março de 2005.

BRAY, E. E. e EVANS, E. D. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 22, p. 2–15, 1961.

BUFFLE, J.; ZALI, O.; ZUMSTEIN, J. & VITRE, R. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic Lake Bret, Switzerland. **Science of the Total Environment**. V. 64, p.41-59, 1987.

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine plankton. **Marine Biology**. V. 8, p.183-189, 1971.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIE'RARD, C., GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**. V. 58, p. 85–97, 1997.

CAB ÁGUAS DE PARANAGUÁ. **Apresentação**. Paranaguá, 2011. Disponível em: <<http://www.cabaguasdeparanagua.com.br/sobre-a-cab/>>. Acesso em: 30/Ago/2011.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos- Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análise químicas**. São Paulo, Editora Edgar Blucher, FAPESP, 253p, 1994.

CHEN, J. GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**. V. 48, p. 59-68, 2002.

CHEN,W.; WESTERHOFF,P.; LEENHERR,J.; BOOKSH,K. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. **Environmental Science and Technology**. V. 37, p. 5701-5710, 2003.

CHRISTENSEN, J.H; TOMASI, G.; SCOFIELD, A.DE L.; MENICONI, M. DE F. G. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, V. 158, p. 3290-3297, 2010.

COBLE, P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**. V. 51, p. 325– 346, 1996.

COBLE,P.G; DEL CASTILLO,C.E; AVRIL,B. Distribution and optical properties DOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. **Deep-Sea Research-Part II**. V. 45, p. 2195-2223, 1998.

COSTA W, MARQUES MB, DELEZUK JAM, FOLKUENIG ES. Avaliação preliminar da qualidade da água do arroio Madureira e afluentes. **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**. V.12, p.15-22, 2006.

COSTA, N.B.R. **Impactos sócio-ambientais do turismo em áreas litorâneas: um estudo de percepção ambiental nos balneários de praia de Leste, Santa Teresinha e Ipanema – Paraná**. 158f. Dissertação (Pós Graduação em Geografia) - Setor de Ciências da Terra e Departamento de Geografia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.I., COLOMBOS, J.C. Hydrocarbons in coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**. V. 40, p.989–998, 2000.

CRANWELL, P. A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. **Freshwater Biology**. Vol. 3, p. 259–265, 1973.

CRANWELL, P. A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. **Organic Geochemistry**. V. 11, p.513–527, 1987.

DASKALOU, V.; VREČA, P.; MURI, G.; STALIKAS, C. Recent Environmental Changes in the Shallow Lake Pamvotis (NW Greece): Evidence from Sedimentary

Organic Matter, Hydrocarbons, and Stable Isotopes. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. Vol. 57, p. 21–31, 2009.

DEL ROSSO, C. **Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à lagoa dos Patos (RS - Brasil)**. 118f. Dissertação (Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica)- Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P.C.; PILO, M.I.; SPANO, N.; SANNA, G. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**. V.50, p. 1223–1232, 2005.

DHAGE, S.S.; CHANDORKAR, A.A.; KUMAR, A. R.; GUPTA S.I. Marine water quality assessment at Mumbai West Coast. **Environment International**. V. 32, p. 149 –158, 2006.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimic Acta**. V. 41, p.1627–1641, 1977.

FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L.; EGLINTON, G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**. 31, 745-749. 2000.

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**. V. 35, p. 201 – 216, 1998.

FROEHNER, S.; MARTINS, R.,F. Avaliação do destino e Bioacumulação de Benzo(a)Pireno através de simulação computacional. **Química Nova**. V. 31, n.5, p. 1089-1093, 2008

GARBAM, B.; BLANCHOU, H.; MOTELAY-MASSEI, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. **Atmospheric Environment**, v.36, p. 5395–5403, 2002.

GEARING, P.; GEARING, J.; LYTLE, T.F.; LYTLE, J. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 40, p. 1005–1017, 1976.

GIGER, W., SCHAFFNER, C. AND WAKEHAM, S. G. Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 44, p. 119-129, 1980.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I. STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**. V. 68, p. 265–282, 2000.

GU, S.H., KRALOVEC, A.C., CHRISTENSEN, E.R., CAMP, R.P.V. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. **Water Research**, v.37, p. 2149–2161, 2003.

HADLICH, H. L. **Variabilidade espacial de associações de poliquetas ao longo de um gradiente de contaminação por esgotos no canal da cotinga (Baía de Paranaguá, Brasil)**. 71 f. Dissertação (Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos) - Centro de Estudos do Mar- Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

HALL,G.; KENNY, J. E. Estuarine water classification using EEM spectroscopy and PARAFAC–SIMCA. **Analytica Chimica Acta**. V. 581, p.118–124, 2007.

HARVEY, R. G. Polycyclic Aromatic Compounds 1996. *Apud*: NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**. V. 23, n.6, 765- 773, 2000.

HYÖTYLINEN, T; OIKARI, A. Bioaccumulation of PAHs from creosote-contaminated sediment in a laboratory-exposed freshwater oligochaete, *Lumbriculus variegatus*. **Chemosphere**. V. 57, p. 159–164, 2004.

IAP- Instituto Ambiental do Paraná. Monitoramento das condições de balneabilidade das praias do litoral paranaense. **Boletim nº 13** - período de avaliação: 07/02 a 06/03/2011, 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo demográfico 2010**. Resultados do universo, Rio de Janeiro, 2010.

IBBOTSON, J. e IBHADON, A.O. Origin and analysis of aliphatic and cyclic hydrocarbons in northeast United Kingdom coastal marine sediments. **Marine Pollution Bulletin**. V.60, p. 1136–1141, 2010.

IDE, A. H.; SANTOS, M. M.; CARDOSO, F. D.; MACHADO, K. S.; AZEVEDO, J. C. R. Avaliação da qualidade das águas superficiais da Bacia do Alto Iguaçu utilizando a cafeína como parâmetro para determinação de despejos domésticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26º, 2011, Porto Alegre. **Anais do 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2011. CD-ROM

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Diagnóstico ambiental da APA de Guaraqueçaba**. Curitiba, 1995.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Anuário estatístico do estado do Paraná**. Curitiba, 2009. Disponível em: <http://www.ipardes.pr.gov.br/anuario_2009/index.html> Acesso em: 22/ago/2011.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno estatístico, município de Matinho**. Curitiba, 2011a. Disponível em:

<<http://www.ipardes.gov.br/cadernos/Montapdf.php?Municipio=83260&btOk=ok>>.
Acesso em: 30/Ago/2011.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno estatístico, município de Pontal do Paraná**. Curitiba, 2011b. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br/cadernos/Montapdf.php?Municipio=83255&btOk=ok>>.
Acesso em: 30/Ago/2011.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Paraná em foco**. Curitiba, 2011. Disponível em: <<http://www.ipardes.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=86>>
Acesso em: 5/set/2011.

JIANG,F.;LEE,F;SEM-CHUN,W., XIAORU,D.D..The application of Excitation/Emission Matrix spectroscopy combined with multivariate analysis for the characterization and source identification of dissolved organic matter in seawater of Bohai Sea, China. **Marine Chemistry**. V. 110, p.109-119, 2008.

KENNISH, M.J. **Ecology of Estuaries: Antropogenic Effects**. Ed. CRC Press, Florida, USA, 1992

KORSHIN, G. V.; LI, C.W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a Consistent Theory. **Water Research**, v. 31, n. 07, p. 1787-1795, 1997.

KOVALCZUK,P,DURAKO M J.; YOUNG H.; KAHN A. E.; COPPER W.; GONSIOR M. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Inter annual variability. **Marine Chemsitry**. V.113, p. 182-196, 2009.

KRÜGER, G. C. T.; CARVALHO, C. E. V.; FERREIRA, A. G.; GONÇALVES, G. M.; TRUCCOLO, E. C.; SCHETTINI, C. A. F. Dinâmica de carbono Orgânico dissolvido no Estuário do Rio Paraíba do Sul, sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. **Atlântica**. Rio Grande, v. 25, n. 1, p. 27-33, 2003.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. The subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Seeliger, U. & Kjerfve, B. (eds). **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**. Springer, p. 131 – 145, Berlin, 2001.

LAW, R.J.; BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, V.29, p.235-241, 1994.

LEE, M.L.; PRADO, G.P.; HOWARD, J.B.; HATES, R.A. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. **Biomedical Mass Spectrometry** . V. 4, p. 182-186, 1977.

LEITE, N. F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental**. 144f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environmental Pollution**. V.144, p. 985–993, 2006.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**. V. 119, p. 91–98, 2002.

MACKAY, D. **Multimedia Environmental Models**. The fugacity approach. Lewis Publishers, 1991.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 6 ed. Editora Lewis. 1994.

MANSOR, M. T. C. **Potencial de poluição de Águas Superficiais por Fontes não Pontuais de Fósforo na Bacia Hidrográfica do ribeirão do Pinhal, Limeira, SP**. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)- Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

MAR E COSTA. Projeto Gestão Integrada da Zona Costeira do Paraná com Ênfase na Área Marinha. **Programa Nacional de Meio Ambiente** – PNMA II. Governo do Estado do Paraná. Curitiba, 2006.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 15, n. 5, p. 725-734, 2004.

MATTHEWS, B. J. H.; JONES, A. C.; THEODOROU, N. K.; TUDHOPE, A. W. Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. **Marine Chemistry**. V. 55, p. 317- 332, 1996.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 49, p. 761–769, 2004a.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 49, p. 892–899, 2004b.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; PEREIRA, M.S.; TORRES, J.M.; MALM, O. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. **Chemosphere**. V. 73, p.180–185, 2008.

MENDONÇA, R. Turismo ou meio ambiente: uma falsa oposição? *Apud*: LEMOS, A. I. G. **Turismo: impactos sócio-ambientais**. 3 ed. São Paulo: Hucitec, p. 19 – 25, 2001.

MEYER, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. V. 20, p.867-900, 1993.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes **Organic Geochemistry**. V. 27, n. 5/6, p.213-250, 1997.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**. V. 34, p. 261–289, 2003.

MILLE, G.; ASIA, L.; GUILIANO, M.; MALLERET, L.; DOUMENQ, P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). **Marine Pollution Bulletin**. V. 54, p 566- 575, 2007.

MOSTERT, M.M.R., AYOKO, G.A., KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**. V. 29, p. 430-435, 2010.

MUEL, B. AND SAGUEM, S. Determination of 23 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of the Paris area and photolysis by sun light. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**. V. 19, p. 111-131, 1985.

NEFF, J.M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects**. Applied Science Publishers, London, 262 pp., 1979

NEFF, J.M. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. V. 319, p.132-136, 1984.

NEIL, I. K.; FISHBEIN, K.; INTERN. J. Environmental Analytical Chemistry. 1986. *Apud*: NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quim. Nova**. V. 23, n.6, 765-773, 2000.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quim. Nova**. V. 23, n.6, 765-773, 2000.

NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R.; BÍCEGO, M.C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananeia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 42, p. 1064-1072, 2001

OLIVEIRA, J.L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J.C.R. & NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**. V.34, p. 608-617, 2006.

PAGE, D.S.; BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BENCE, A.E.; BURNS, W.A.; MANKIEWICZ, P.J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution bulletin**. V. 38, p.247-266, 1999.

PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Bacias Hidrográficas do Paraná**. Séries Históricas. Curitiba, 2010.

PARLANTI, E.; WÖRZ, K.; GEOFFROY, L.; LAMOTTE, M. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. **Organic Geochemistry**. V. 31, p.1765-1781, 2000.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**. V. 36, p. 4552 - 4562, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**. V. 337, p. 133-149, 1997.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments**. Prentice-Hall International, New Jersey, USA. P. 363, 1993.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, R.S.; TORRES, J.P.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**. V. 118, p. 56–66, 2010.

PRAHL, F.G., ERTEL, J.R., GONI, M.A., SPARROW, M.A., EVERSMEYER, B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V.58, p.3035–3048, 1994.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History**. Vol. 2. Cambridge University Press, 2005.

REYNOLDS, C. S. DAVIES, P. S. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a british perspective. **Biology Review**, v.76, p.27-64, 2001.

RIBEIRO, C.A.O.; VOLLAIRE, Y.; SANCHEZ-CHARDI, A.; ROCHE, H. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals

in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. **Aquatic Toxicology**. V. 74, p.53–69, 2005.

ROCHER, V.; AZIMI, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environment**. V. 323, p.107–122, 2004.

SANTOS, D.M. **Compostos organoestânicos no material particulado em suspensão e sedimentos superficiais no eixo leste-oeste do complexo estuarino de Paranaguá, PR**. 115f. Dissertação (Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos) - Centro de Estudos do Mar - Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2008

SANTOS, C.H. **Análise espectroscópicas da matéria orgânica de solos sob aplicação de águas residuárias**. 165f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G. F.. **Chemistry for environmental engineering**. 4 ed. New York: Hill Book Company. 1994.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. **Analytica Chimica Acta**. V. 232, p.77-106, 1990.

SETTI, A.A.; LIMA, J.F.W.; CHAVES, A.G.M.; PERREIRA, I.C. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. Agência Nacional de Energia Elétrica, Brasília, DF (Brasil)**. 2 ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 2001.

SILVA, G. S.; JARDIM, W.F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia – SP. **Quimica Nova**. V. 29, n°4, p. 689-694, 2006

SILVA, D. A. M. & BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research**. V. 69, p. 277–286, 2010.

SILVEIRA, M. P. **Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004.
SIMEPAR. Tecnologia de informações ambientais. **Histórico**. 2002. Disponível em: <http://www.simepar.br/tempo/clima/teste_historico.jsp>. Acesso em: 01/Set/2011.

SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.H.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**. V.40, p387–396, 1999.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**. V.40, p. 387–396, 2000.

SODRÉ, F. F. **Especiação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização**. 165P. Tese, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SOUZA, D. B. **Avaliação da composição geoquímica da matéria orgânica de sedimentos lacustres**. 122p. Dissertação, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

STANSBURY, K. H.; FLESHER, J. W.; GUPTA, R. C. Mechanism of Aralkyl-DNA Adduct Formation from Benzo[a]pyrene in Vivo. **Chemical Research in Toxicology**. V. 7, p. 254-259, 1994.

STEDMON, C.A.; MARKAGER, S.; BRO, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**. V. 82, p. 239– 254, 2003.

TUNDISI, J.G. e TUNDISI, T.M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

THOMAS, J.D. The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. **Freshwater Biology**. V. 38, p. 1-36, 1997.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H.; TOURAUD, E. e BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Science**. V. 50, p. 743–749, 1999.

THURMAN, E.M.. **Organic geochemistry of natural waters**. Netherlands: Kluwer Academic Publish, 1985.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**. V.162, p. 110-119, 2012.

TREVISAN, M.G. **Aplicação de métodos quimiométricos de ordem superior e fluorescência molecular na análise em matrizes biológicas**. 86f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency of United State. **Ambient water quality criteria for Polynuclear Aromatic Hidrocarbons**. Washington DC, 1979.

USEPA. Environmental Protection Agency of United State. **Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001**. Washington DC, 1987.

USEPA. Environmental Protection Agency of United State. **Ambient Water quality. Criteria for Dissolved Oxygen, Water Clarity and Chlorophyll a for the Chesapeake Bay and Its Tidal Tributaries**, Washington DC, 2003.

VILLA, A.T. **Avaliação Ambiental de Qualidade da Água do Lago do Parque Barigüi: Potencial de Poluição Orgânica**. Curitiba. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**. V. 112, p. 203-219, 1992.

XIA, Z.; XU, B.; MÜGLER, I.; WU, G.; GLEIXNER, G.; SACHSE, D.; ZHU, L. Hydrogen isotope ratios of terrigenous *n*-alkanes in lacustrine surface sediment of the Tibetan Plateau record the precipitation signal. **Geochemical Journal**. V. 42, p. 331-338, 2008.

WANG, X.C.; ZHANG, Y.X.; CHEN, R.F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**. V. 42, p. 1139–1149, 2001

WANG X-C, SUN S, MA H-Q, LIU Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. V. 52, p.129–138, 2006.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of hydrology**. V. 236, p. 202-222, 2000.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3 ed. Elsevier, 2001.

WETZEL, R.G.; HATCHER, P.G. & BIANCHI, T.S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. **Limnology and Oceanography**. V.40, p.1369-1380, 1995.

WHO- World Health Organization. **Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data**. International Agency for Research on Cancer. 477 pp, 1983.

WHO- World Health Organization. **International Programme on Chemical Safety (IPCS): Environmental Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAHs**, Geneva, 1998.

WITT, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**. V. 31, n. 4-12, p. 237-248, 1995.

WISE, S. A.; HILPERT, L. R.; REBBERT, R. E.; SANDER, L. C.; SCHANTZ, M.M.; CHESLER, S. N.; MAY, W. E. Standard reference materials for the determination of

polycyclic aromatic hydrocarbons. **Fresenius Z Analytical Chemistry**. V. 332, p. 573-582, 1998.

YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R. Characterizing the Interactions between Trace Metals and Dissolved Organic Matter Using Excitation-Emission Matrix and Parallel Factor Analysis. **Environmental Science and Technology**. V.42, p.7374–7379, 2008

YANG, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**. V. 108, p. 163-171, 2000.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.R.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**. V.33, n.4, p. 489–515, 2002.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; SNOWDON, L.R.; FOWLER, B.R. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry**. V.42, p.1109–1146, 2011.

ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**. V.130, p.249–261, 2004.